This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

B. May, 1883.

Chem 648.43

TRAITÉ PRATIQUE

D'ANALYSE CHIMIQUE.

I.

NOUVEAU SYSTÈME DE PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE ET DE BOTANIQUE, fondé sur les méthodes d'observation développées dans le Nouveau système de chimie organique, par F.-V. RASPAIL; accompagné de 60 planches, contenant près de 1000 figures d'analyse, dessinées d'après nature et gravées avec le plus grand soin. Paris, 1837, 2 forts volumes in-8, et atlas de 60 planches. 30 fr.

— Le même ouvrage, avec planches coloriées. 50 fr.

NOUVEAU SYSTÈME DE CHIMIE ORGANIQUE, fondé sur de nouvelles méthodes d'observation; précédé d'un Traité complet sur l'art d'observer et de manipuler en grand et en petit dans le laboratoire et sur le porte-objet du microscope; par F.-V. RASPAIL. *Deuxième édition, entièrement refondue*, accompagnée d'un atlas in-4 de 20 planches de figures dessinées d'après nature, gravées avec le plus grand soin. Paris, 1838, 3 forts vol, in-8, et atlas in-4. 30 fr.

MANUEL POUR L'ANALYSE DES SUBSTANCES ORGANIQUES, par G. LIEBIG. professeur de chimie à l'université de Giessen; traduit de l'allemand par A.-J.-L. JOURDAN, suivi de l'Examen critique des procédés et des résultats de l'analyse élémentaire des corps organisés, par F.-V. RASPAIL. Paris, 1838, in-8, figures. 3 f. 50 c.

PHARMACOPÉE UNIVERSELLE, ou Conspectus des pharmacopées d'Amsterdam, Anvers, Dublin, Édimbourg, Ferrare, Genève, Grèce, Hambourg, Londres, Oldembourg, Parme, Sleswig, Strasbourg, Turin, Wurtzbourg; américaine, autrichienne, batave, belge, danoise, espagnole, finlandaise, française, hanovrienne, hessoise, polonaise, portugaise, prussienne, russe, sarde, saxonne, suédoise et wurtembergeoise; des dispensaires de Brunswick, de Fulde, de la Lippe et du Palatinat; des pharmacopées militaires de Danemark, de France, de Prusse et de Wurtzbourg; des formulaires et pharmacopées d'Ammon, Augustin, Beral, Bories, Brera, Brugnatelli, Cadet de Gassicourt, Cottereau, Cox, Ellis, Foy, Giordano, Guibourg, Hufeland, Magendie, Phœbus, Piderit, Pierquin, Radius, Ratier, Saunders, Schubarth, Sainte-Marie, Soubeiran, Spielmann, Swediaur, Taddei et Van-Mons; ouvrage contenant les caractères essentiels et la synonymie de toutes les substances citées dans ces recueils, avec l'indication, à chaque préparation, de ceux qui l'ont adoptée, des procédés divers recommandés pour l'exécuter, des variantes qu'elle présente dans les différens formulaires, des noms officinaux sous lesquels on la désigne dans divers pays, et des doses auxquelles on l'administre; par A.-J.-L. JOURDAN, membre de l'Académie royale de médecine. *Deuxième édition, entièrement refondue* et considérablement augmentée et *précédée de tableaux présentant la concordance des divers poids médicinaux de l'Europe entre eux et avec le système décimal.* Paris, 1840, 2 forts volumes in-8 de chacun 800 pages, à deux colonnes. 25 fr.

PHARMACOPÉE DE LONDRES, publiée par ordre du gouvernement, *en latin et en français.* Paris, 1837, in-18. 4 fr.

COURS DE PHARMACIE, Leçons professées à l'école de pharmacie; par L.-R. LECANU, professeur à l'École de pharmacie, membre de l'Académie royale de médecine et du Conseil de salubrité. Paris, 1842, 2 vol. in-8. 14 fr.

COSSON, imprimeur de l'Académie roy. de médecine, rue St.-Germain-des-Prés, 9.

TRAITÉ PRATIQUE

D'ANALYSE CHIMIQUE,

SUIVI DE

TABLES, SERVANT, DANS LES ANALYSES, A CALCULER LA QUANTITÉ D'UNE SUBSTANCE D'APRÈS CELLE QUI A ÉTÉ TROUVÉE D'UNE AUTRE SUBSTANCE;

Heinrich
PAR HENRI ROSE,

TRADUIT DE L'ALLEMAND, SUR LA QUATRIÈME ÉDITION,

Antoine Jacques Louis
PAR A.-J.-L. JOURDAN,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE;

ACCOMPAGNÉ DE NOTES ET ADDITIONS,

Eugène (Melchior)
PAR E. PÉLIGOT,
Professeur de chimie au Conservatoire royal des arts et métiers, à l'École centrale des arts et manufactures, agrégé près la Faculté des sciences de Paris.

TOME PREMIER.

A PARIS,
CHEZ J.-B. BAILLIÈRE,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE,
RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 17.
LONDRES, CHEZ H. BAILLIÈRE, 219, REGENT-STREET.
1843.

Chem 648.43

AVIS DE L'ÉDITEUR.

Le Traité pratique d'analyse chimique a obtenu en France le succès qu'il méritait ; il est devenu le *vade-mecum* du chimiste manipulateur, et il a trouvé place dans tous les laboratoires de chimie.

La traduction faite en 1832 par M. le docteur Jourdan, sur la deuxième édition allemande, a été si favorablement accueillie, qu'une nouvelle édition était devenue indispensable. Celle que nous publions aujourd'hui n'est pas une simple réimpression; c'est en quelque sorte une traduction nouvelle, qui diffère de la précédente sous deux rapports :

1° Elle a été faite sur la *quatrième édition* originale, augmentée par l'auteur de plus d'un tiers ;

2° M. E. Péligot s'est chargé d'y ajouter des notes et additions, qui présentent l'exposé des divers procédés d'analyse introduits dans la science depuis la publication de cette dernière édition jusqu'à ce jour. Nous avons cru ne pouvoir mieux faire que de nous adresser à ce chimiste distingué pour annoter l'ouvrage de M. H. Rose.

Les notes et additions de M. Péligot sont placées entre deux crochets [ ] et signées E. P.

Paris, 15 mai 1843.

PRÉFACE DE L'AUTEUR.

Les conditions qu'on peut exiger dans un manuel de chimie analytique sont si multipliées, qu'en travaillant au mien, il m'a paru difficile de les remplir toutes. Aussi n'ai-je eu principalement en vue que de faire un livre pouvant servir de guide à ceux qui, possédant déjà des connaissances suffisantes en chimie, veulent se livrer à des recherches analytiques.

Le premier volume contient une exposition de la marche qu'on doit suivre dans les analyses qualitatives. Je n'y ai parlé que des moyens de reconnaître les substances qui se rencontrent le plus fréquemment, non-seulement parce qu'elles offrent davantage d'intérêt que celles qui sont rares, mais encore, et surtout, parce que la description des procédés auxquels il faut recourir aurait été beaucoup trop embrouillée si j'avais supposé, dans les combinaisons à examiner, l'existence simultanée de tous les principes susceptibles de s'y trouver. Quiconque sera suffisamment exercé aux analyses qualitatives des corps qu'on rencontre le plus ordinairement, pourra découvrir aussi sans difficulté

ceux qui sont peu communs, en dirigeant son attention sur eux, la manière dont ces dernières substances se comportent avec les réactifs étant indiquée dans les manuels de chimie, notamment dans le traité de Berzelius.

Le second volume trace la marche à suivre dans les analyses quantitatives. Chaque corps simple, l'oxygène excepté, y forme un chapitre à part. Dans chacun de ces chapitres, je décris d'abord la détermination quantitative du corps simple et de ses combinaisons avec l'oxygène, puis j'indique les moyens à l'aide desquels on peut le séparer, lui et ses combinaisons, de tous ceux dont il a été question dans les chapitres précédens. Je commence par les corps simples qui produisent des bases en s'unissant avec l'oxygène; viennent ensuite ceux qui, dans leurs combinaisons, manifestent les propriétés des acides. Cet ordre m'a paru le plus convenable, afin que l'on pût promptement, et sans trop de difficultés, trouver la marche qu'il faut suivre dans un cas donné d'analyse. Il n'y a qu'un petit nombre de circonstances où je me sois écarté de ce plan, pour éviter des répétitions. En l'adoptant, il m'a été possible de faire entrer les analyses de tous les minéraux silicifères dans le chapitre du silicium, celles de toutes les combinaisons de soufre, simples et composées, naturelles et factices, dans le chapitre du soufre, et celles de presque tous les gaz dans le chapitre de l'hydrogène. Une table alphabétique placée à la fin de l'ouvrage facilite encore les recherches.

La nomenclature chimique à laquelle je me suis astreint est celle que Berzelius a introduite dans son traité.

TRAITÉ PRATIQUE
D'ANALYSE CHIMIQUE.

PREMIÈRE PARTIE.

DE LA MANIÈRE DONT LES SUBSTANCES SIMPLES ET LEURS COMBINAISONS SIMPLES SE COMPORTENT AVEC LES RÉACTIFS.

Quand on veut se livrer à des analyses *qualitatives*, c'est-à-dire à des recherches chimiques sur la nature des corps, il est nécessaire d'acquérir une connaissance complète de la manière dont les substances qui sont l'objet des ces recherches se comportent à l'égard des réactifs. J'ai bien indiqué, dans la seconde partie de ce volume, quelle est la marche qu'on doit suivre pour découvrir les principes constituans qui entrent dans des combinaisons simples ou dans des combinaisons composées. Cependant, lorsqu'on croit avoir trouvé ces principes, il faut encore, par des essais faits à l'aide de plusieurs réactifs, se convaincre de l'exactitude du résultat auquel on est arrivé. Il va donc être question, dans cette première partie, des corps simples, du plus grand nombre de leurs combinaisons les plus simples, particulièrement de celles qu'ils contractent avec l'oxygène, et de la manière dont les uns et les autres se comportent avec les réactifs les plus usités. A l'égard de ces derniers, j'ai signalé surtout ceux avec lesquels la substance produit des réactions caractéristiques, et qui peuvent, par conséquent, la faire distinguer des corps avec lesquels elle a de la ressemblance.

Comme la présence de matières organiques modifie souvent l'action des réactifs sur les corps inorganiques, j'ai indiqué la manière

dont, en pareil cas, on doit s'y prendre, dans les analyses, pour arriver à des résultats certains.

SECTION PREMIÈRE.

DES BASES.

1. POTASSE, K.

La potasse pure, à l'état d'hydrate, a une couleur blanche et une cassure cristalline. L'eau la dissout très-aisément, avec dégagement de chaleur : la dissolution, même étendue, a une saveur très-caustique, dissout la peau de la langue, et bleuit fortement le papier de tournesol rouge. La potasse tombe en déliquescence à l'air, attire l'acide carbonique contenu dans l'atmosphère, se convertit peu à peu en carbonate potassique, et finit par passer à l'état de bicarbonate. Sa dissolution dans l'eau produit alors, quand on la sursature avec des acides, une effervescence qui est due au dégagement du gaz acide carbonique. La potasse, chauffée dans un vase d'argent, entre en fusion avant d'avoir atteint la chaleur rouge. Elle se dissout dans l'alcool, lorsqu'elle est exempte d'acide carbonique.

La présence de la potasse dans une dissolution aqueuse est indiquée par les substances suivantes :

Une dissolution concentrée d'*acide tartrique*, mise en excès dans une dissolution concentrée de potasse, produit sur-le-champ un précipité cristallin de bitartrate potassique, sel peu soluble. Lorsque la dissolution de potasse est étendue, ce précipité ne se forme qu'au bout d'un certain laps de temps; plus il paraît tard, plus il est manifestement cristallin. Un excès d'un acide fort, par exemple d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique, d'acide sulfurique, ou aussi d'une dissolution d'acide oxalique, le dissout, effet que ne produit pas l'addition de l'acide tartrique ou de l'acide acétique. Les dissolutions de carbonate potassique, de potasse pure, de soude et d'ammoniaque, le dissolvent aisément; un acide fort, qu'on verse en petite quantité dans cette dissolution, le fait reparaître, et il se redissout ensuite si l'on ajoute une proportion d'acide plus considérable. Le précipité de bitartrate potassique est

insoluble dans l'alcool fort; aussi, lorsqu'après l'avoir produit en versant un excès d'acide tartrique dans la dissolution de potasse, et l'avoir abandonné à lui-même jusqu'à ce qu'il n'augmente plus, on décante la liqueur claire qui le surnage, cette liqueur se trouble dès qu'on y ajoute de l'alcool fort.

Une dissolution alcoolique de *chlorure platinique* produit, dans la dissolution de potasse, un précipité jaune-clair de chlorure platinico-potassique, qui est peu soluble. Lorsque la potasse est en petite quantité, il vaut mieux la dissoudre dans de l'alcool, et verser ensuite dans la liqueur la dissolution spiritueuse du chlorure platinique, parce que le chlorure platinico-potassique est totalement insoluble dans l'alcool. Ce précipité se forme avec plus de lenteur dans les dissolutions fort étendues de potasse; souvent alors il est cristallin et d'une couleur qui tire sur le rougeâtre. Il est bon d'ajouter un peu d'acide chlorhydrique à la dissolution de potasse. Le précipité ainsi obtenu n'est pas sensiblement dissous par un acide libre.

L'*acide silicifluorhydrique* produit, dans la dissolution peu concentrée de potasse, un précipité de silicifluorure potassique peu soluble, qui est tellement gélatineux et translucide, qu'on ne l'aperçoit presque point, surtout quand la dissolution de potasse est fort étendue. Ce précipité gélatineux ne se sépare que peu à peu, et on ne peut à proprement parler le reconnaître que parce qu'il est moins transparent que le liquide limpide qui le surnage, et parce qu'il joue un peu les couleurs de l'iris. Après avoir été desséché, il forme une poudre blanche. Il est nécessaire de verser l'acide silicifluorhydrique en excès dans la dissolution de potasse, et non, au contraire, celle-ci dans l'acide, parce qu'alors la potasse libre séparerait de l'acide silicique gélatiniforme, qui ne serait point dissous par un excès d'acide silicifluorhydrique. Si la dissolution de potasse est très-concentrée, il se produit un trouble blanc par l'addition d'un excès d'acide silicifluorhydrique, et le précipité gélatineux transparent ne tarde pas à se séparer. Dans ce cas, il n'a pas un aspect si irisé que celui qui s'est déposé d'une dissolution fort étendue. L'acide chlorhydrique libre ne dissout pas le précipité; cependant il lui enlève sa transparence, et le rend opalin.

Une dissolution alcoolique d'*acide nitropicrique* produit, même

dans des dissolutions étendues de potasse, un précipité cristallin, jaunâtre clair, de nitropicrate potassique. Pour obtenir ce précipité quand la quantité de potasse est très-peu considérable, il est bon de dissoudre celle-ci dans l'alcool, parce que le sel potassique qui se produit est insoluble dans ce menstrue. Ce réactif, que Liebig a proposé pour découvrir la potasse, est plus sensible encore que la dissolution du chlorure platinique. Lorsqu'une dissolution de potasse est tellement étendue qu'une dissolution de chlorure platinique n'y fait point naître de précipité, la dissolution alcoolique d'acide nitropicrique en produit un dans cette liqueur, sinon de suite, du moins au bout de quelque temps.

Une dissolution concentrée de *sulfate aluminique* qu'on verse dans une dissolution concentrée de potasse, préalablement saturée par un acide, de préférence par l'acide chlorhydrique, produit de l'alun, qui se dépose en cristaux, qu'on peut, dans la plupart des cas, reconnaître pour des octaèdres réguliers, dont souvent les angles sont tronqués. Les cristaux d'alun ainsi obtenus ne s'effleurissent point à l'air.

Une dissolution d'*acide oxychlorique* fait naître, suivant Serullas, dans une dissolution de potasse, un précipité abondant d'oxychlorate potassique, qui est insoluble dans l'alcool.

Au *chalumeau*, on reconnaît la potasse, suivant Harkort, à ce que du verre de borax dans lequel on a dissous de l'oxyde niccolique pur, est coloré par elle en bleuâtre. Il y a cependant, d'après Fuchs, pour reconnaître la potasse au chalumeau, un bien meilleur moyen, qui consiste à en mettre un petit morceau sur un fil de platine courbé en crochet, et à le faire fondre de manière que la pointe de la flamme intérieure touche à la perle fondue; la flamme extérieure se colore alors en violet.

Les dissolutions des sels potassiques qui sont solubles dans l'eau se comportent, à l'égard des réactifs précédens, de la même manière que celle de la potasse pure.

L'*acide tartrique*, versé en excès dans les dissolutions concentrées des sels potassiques, y produit le même précipité de bitrartrate potassique que dans celle de potasse pure. Cependant le précipité ne se forme qu'au bout de quelque temps dans les dis-

solutions des sels potassiques un peu moins solubles, par exemple dans celle du sulfate potassique.

La dissolution alcoolique du *chlorure platinique* fait naître, dans les dissolutions concentrées des sels potassiques, le même précipité jaunâtre clair, de chlorure platinico-potassique, que dans une dissolution de potasse pure. Quand le sel qu'on examine pour savoir s'il contient de la potasse, est soluble dans l'alcool, il vaut également mieux en prendre la dissolution alcoolique, pour la mêler avec la dissolution alcoolique du chlorure platinique.

L'*acide silicifluorhydrique* se comporte avec les dissolutions des sels potassiques de même qu'envers celle de la potasse pure.

Pour découvrir, à l'aide de l'*acide nitropicrique*, la présence de la potasse dans de très-petites quantités d'un sel potassique, il est bon, si ce dernier est soluble dans l'alcool, d'en prendre la dissolution alcoolique.

Une dissolution concentrée de *sulfate aluminique*, versée dans les dissolutions concentrées de plusieurs sels potassiques, dépose des cristaux d'alun au bout de quelque temps. C'est ce qui arrive principalement avec les dissolutions concentrées de sulfate, de nitrate et aussi de chlorure potassiques. La dissolution du sulfate aluminique, versée dans celle d'un phosphate, arséniate ou borate potassique neutre, produit un précipité volumineux, qui est composé d'alumine combinée avec l'acide du sel potassique mis en expérience. Si les dissolutions de ces sels sont acides, on obtient des cristaux d'alun, qui toutefois ne se forment souvent qu'au bout d'un laps de temps très-long; cependant leur formation a lieu d'une manière plus rapide quand on ajoute de l'acide sulfurique. Le carbonate et le sulfure potassiques exigent qu'on les convertisse en chlorure potassique au moyen de l'acide chlorhydrique, pour pouvoir produire des cristaux d'alun avec la dissolution du sulfate aluminique.

L'*acide oxychlorique* produit, dans les dissolutions des sels potassiques, le même précipité d'oxychlorate potassique que dans la dissolution de potasse pure.

Au *chalumeau* on reconnaît la potasse, dans les sels potassiques, de la même manière que la potasse pure. Du verre de bo-

rax, dans lequel on a dissous de l'oxyde niccolique pur, est coloré en bleu par ces sels. Mais on la reconnaît mieux encore, du moins dans la plupart des sels potassiques, à la teinte violette que prend la flamme extérieure lorsqu'on fait fondre un peu du sel potassique sur un fil de platine, et qu'on dirige la pointe de la flamme intérieure sur la perle fondue. Le chlorure, le bromure et l'iodure potassiques sont les sels qui colorent ainsi de la manière la plus prononcée la flamme extérieure du chalumeau. La teinte violette qu'ils lui font prendre est plus sensible même que quand on opère sur de la potasse pure. Ce phénomène de coloration est moins marqué quand on agit sur le sulfate et le carbonate potassiques. Il l'est moins encore lorsqu'on traite le phosphate et le borate potassiques.

Lorsqu'on verse sur un sel potassique réduit en poudre de l'alcool concentré qu'on a étendu d'un volume d'eau presque égal au sien, qu'ensuite on échauffe le vase en le plaçant au-dessus d'une lampe à esprit de vin, de manière à faire bouillir la liqueur, et qu'alors on enflamme celle-ci, la couleur de la flamme est manifestement bleue ou violette. De tous les sels potassiques, le chlorure est celui avec lequel on obtient ce phénomène au degré le plus prononcé.

Les sels neutres que la potasse forme avec les acide sulfurique, carbonique, phosphorique, arsénique et borique, peuvent être rougis, avec ou sans le contact de l'air, sans qu'ils se volatilisent ni se décomposent, pourvu que la substance du vase dans lequel on opère ne soit pas susceptible d'exercer une influence décomposante sur eux. Le chlorure potassique qu'on fait rougir à l'air s'y volatilise sous la forme d'une fumée blanche, sans subir de décomposition. Il faut cependant, pour en volatiliser une quantité un peu considérable, employer une chaleur extrêmement forte et des vases dont les parois ne soient pas trop hautes. Le cas est le même pour le bromure et l'iodure potassiques. Dans les sels que la potasse produit avec les acides nitrique, phosphoreux et hypophosphoreux, avec l'acide oxalique, avec les acides organiques, et avec plusieurs autres encore, l'acide se trouve détruit par l'action de la chaleur rouge.

Parmi les dissolutions des sels potassiques neutres, les unes

n'altèrent point la couleur du papier bleu de tournesol, et les autres bleuissent le papier rouge. Le sulfate et le nitrate, le chlorure, le bromure et l'iodure potassiques, dissous dans l'eau, appartiennent à la première catégorie; le phosphate, l'arséniate, le borate et le carbonate, le fluorure et le sulfure potassiques font partie de la seconde.

La plupart de ceux d'entre les sels potassiques qu'on rencontre le plus fréquemment, comme le sulfate, le nitrate et le chlorure, ne renferment pas d'eau de cristallisation, ce qui fait qu'ils ne s'effleurissent point à l'air. Cependant ceux des sels potassiques qui contiennent de l'eau de cristallisation ne sont pas non plus efflorescens. On reconnaît souvent de petites quantités de ces divers sels à la forme cristalline qu'ils affectent. Le chlorure cristallise en cubes, le nitrate en prismes, le sulfate ordinairement en prismes réguliers à six pans, terminés par des pyramides à six faces; le carbonate ne cristallise point, ou du moins ne le fait qu'à l'aide de certains procédés, et il tombe en déliquescence à l'air, dont il attire avidement l'humidité.

La potasse ne forme qu'avec un fort petit nombre d'acides des sels qui soient insolubles ou très-peu solubles dans l'eau. Sa présence est souvent difficile à découvrir dans ces derniers. On ne peut ordinairement l'y reconnaître avec certitude qu'après avoir séparé l'acide de l'alcali. Mais ces combinaisons se rencontrent rarement. Elles ne sont formées que par des acides très-faibles, ou par des acides qui, à l'état de pureté, sont insolubles ou difficiles à dissoudre dans l'eau. Fréquemment alors il n'y a que les combinaisons acides qui soient insolubles ou peu solubles, et les neutres ne sont point dans le même cas. Les combinaisons de la potasse avec l'oxyde uranique, l'oxyde stannique, l'oxyde antimonique, l'acide antimonieux, l'acide antimonique, l'acide tellureux, l'acide titanique et l'acide silicique, sont dans ce cas.

Les principaux réactifs dont on se sert pour découvrir la potasse dans des dissolutions, sont le chlorure platinique et l'acide tartrique; l'acide nitropicrique et l'acide oxychlorique sont moins employés, parce qu'on ne se les procure pas aussi aisément. Le sulfate aluminique et l'acide silicifluorhydrique fournissent des données moins exactes, et le second d'autant moins qu'avec son secours on

ne parvient pas à distinguer les sels potassiques des sels sodiques. Comme le chlorure platinique et le sulfate aluminique se comportent de la même manière avec les sels ammoniques qu'avec les sels potassiques, il faut, avant d'employer ces réactifs, commencer par bien se convaincre qu'il n'y a point d'ammoniaque dans la substance qu'on veut examiner.

Lorsque la potasse ou ses sels sont combinés, dans des dissolutions, avec beaucoup de *substances organiques*, les dissolutions d'acide tartrique et de chlorure platinique indiquent la présence de la potasse, même dans des liquides d'une couleur très-foncée. Veut-on rechercher si une substance organique solide ou en bouillie contient de la potasse? on peut la traiter par l'eau, par l'acide chlorhydrique étendu, ou par l'acide nitrique. Mais quand la substance organique n'est point en trop grande quantité, il faut la réduire en charbon dans un creuset de Hesse, ou mieux dans un creuset de platine, à un feu qui ne soit pas trop fort, et verser sur la masse carbonisée de l'eau ou de l'acide chlorhydrique. Les réactifs précédemment indiqués font ensuite découvrir la présence de la potasse dans la dissolution filtrée.

2. SOUDE, Na.

La soude pure, hydratée, quand elle est à l'état solide, a la plus grande ressemblance avec la potasse pure. Mais sa dissolution dans l'eau se distingue de celle de cette dernière en ce que ni une dissolution concentrée d'*acide tartrique*, mise en excès, ni une dissolution de *chlorure platinique*, ni l'*acide oxychlorique*, ni l'*acide nitropicrique*, n'y produisent de précipité. Il faut néanmoins, à l'égard des trois acides, que la dissolution de soude ne soit point trop concentrée. Une dissolution de *sulfate aluminique* ne fait pas non plus naître de cristaux d'alun dans celle de soude, quand cette dernière a été saturée avec un acide. Cependant l'*acide silicifluorhydrique* produit, dans une dissolution de soude qui n'est pas trop étendue, un précipité gélatineux de silicifluorure de sodium.

Au *chalumeau*, on distingue aisément la soude de la potasse, en ce que du verre de borax dans lequel on a fait dissoudre de l'oxyde niccolique pur, ne change point sa couleur brune par l'addition

de la soude. Mais la coloration de la flamme extérieure fournit un caractère distinctif bien meilleur encore; car lorsqu'on fait fondre un peu de soude sur un fil de platine courbé en crochet par un bout, et qu'on dirige la pointe de la flamme intérieure sur elle, la flamme extérieure prend une forte teinte jaune, semblable à celle d'une bougie qui brûle tranquillement. Ce phénomène de coloration a lieu même lorsque la soude est mêlée avec une grande quantité de potasse.

Lorsqu'on traite les sels sodiques pulvérisés par l'alcool étendu, en suivant la marche qui a été indiquée pour les sels potassiques (p. 6), la flamme de l'alcool est très-jaune, alors même qu'on n'a employé qu'une petite quantité de sel. Elle n'en conserve pas moins cette teinte quoiqu'on ajoute au sel sodique une quantité considérable d'un sel potassique.

Dans les sels sodiques que l'eau peut dissoudre, la soude se distingue de la potasse de la même manière que quand elle est pure. Le meilleur caractère pour reconnaître ces sels, à l'état solide, au moyen du chalumeau, consiste dans la couleur jaune intense qu'ils communiquent, aussi bien que la soude pure, à la flamme extérieure. Lors même que le sel sodique se trouve mêlé avec un sel potassique, la flamme extérieure ne prend encore qu'une couleur jaune, moins intense, à la vérité, quand la proportion du sel potassique est considérable; dans les cas même où du chlorure sodique est mêlé avec assez de chlorure potassique pour ne faire qu'un vingt-cinquième à un trentième de la masse totale, la réaction de la potasse disparaît, suivant Kobell, et on n'aperçoit que celle de la soude.

Les sels sodiques se comportent comme les sels potassiques, quand on les fait rougir : seulement le chlorure sodique est moins volatil que le chlorure potassique, et l'iodure sodique perd un peu d'iode par l'action de la chaleur rouge.

Les sels sodiques neutres cristallisés s'effleurissent presque tous à l'air, quand ils contiennent de l'eau, ce qui est le cas du plus grand nombre. Ce phénomène a lieu surtout pour le sulfate, le phosphate, l'arséniate et le carbonate : il est très-peu sensible dans le borate. Le nitrate, le chlorure et le fluorure ne tombent point en efflorescence, parce qu'ils ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

On s'aide fréquemment de la forme cristalline pour distinguer les sels sodiques des sels potassiques dans des quantités peu considérables. Le nitrate sodique cristallise en rhomboëdres, qui ne s'effleurissent pas à l'air, comme il vient d'être dit; les cristaux du carbonate ont une forme tabulaire, et s'effleurissent, tandis que le carbonate potassique est déliquescent. Le chlorure sodique ne peut point être distingué du chlorure potassique par la forme de ses cristaux, car tous deux cristallisent en cubes.

Parmi les dissolutions des sels sodiques neutres, celles du sulfate et du nitrate, du chlorure, du bromure et de l'iodure, n'agissent point sur le papier de tournesol; celles du phosphate, de l'arséniate, du borate et du carbonate, du fluorure et du sulfure, bleuissent le papier de tournesol rouge.

La soude forme avec très-peu d'acides des sels qui soient insolubles ou fort peu solubles dans l'eau. Sa présence est ordinairement aussi difficile à découvrir dans ces derniers que celle de la potasse dans les sels potassiques insolubles ou peu solubles. Les acides qui produisent des sels insolubles ou peu solubles avec la soude sont presque les mêmes que ceux qui forment des sels pareils avec la potasse; ils ont été énumérés p. 7.

Dans les dissolutions des sels sodiques, la présence de la soude se reconnaît principalement à ce qu'après s'être convaincu qu'il y existe un alcali, on n'obtient pas de trouble par les dissolutions de chlorure platinique et d'acide tartrique. Mais le plus sûr moyen de découvrir la soude, quand on peut obtenir le sel sous forme solide, est la coloration en jaune de la flamme du chalumeau. Si l'on présume qu'une dissolution contient simultanément de la potasse et de la soude, on en essaie d'abord une portion avec du chlorure platinique; après avoir acquis, par ce réactif, la conviction de la présence ou de l'absence de la potasse, on évapore jusqu'à siccité une autre portion de la dissolution, et l'on traite le résidu au chalumeau. Si le chlorure platinique a fait connaître la présence de la potasse dans la dissolution, et que la flamme extérieure du chalumeau soit colorée en violet par le résidu, il n'y a que de la potasse; si, au contraire, la flamme extérieure du chalumeau est teinte en jaune par ce résidu, il existe de la soude, en même temps que de la potasse.

Dans ces expériences, on ne doit pas perdre de vue que parfois

le fil de platine seul communique à la flamme du chalumeau une faible couleur jaunâtre, qu'on ne saurait cependant confondre avec celle qui est produite par les sels sodiques. Fréquemment cette faible coloration de la flamme en jaune par le fil de platine a lieu lorsqu'auparavant il a été humecté soit par la sueur des mains, soit par la salive; il semble alors que le chlorure sodique de ces liquides soit cause de la production du phénomène. Dans un cas où l'on serait en doute de savoir si la teinte jaunâtre de la flamme du chalumeau dépend de la présence d'un sel sodique ou d'une autre cause, on parviendrait aisément, en chauffant un sel sodique, et, de préférence à tout autre, le chlorure, sur un fil de platine, à la flamme du chalumeau, à se convaincre de la différence qui existe entre la couleur jaune qu'il communique à cette dernière et celle qui peut provenir du fil de platine seul ou d'autres causes.

Pour découvrir la soude ou les sels sodiques dans des dissolutions qui contiennent beaucoup de *substances organiques*, on procède comme il suit. On évapore à siccité la dissolution, et l'on carbonise le résidu dans un creuset de Hesse, lorsqu'il est fort abondant, ou mieux dans un creuset de platine, quand on n'en a qu'une petite quantité, mais toujours à un feu qui ne soit pas trop fort : après quoi on traite la masse carbonisée par l'eau ou par l'acide chlorhydrique : alors la présence de la soude se reconnaît de la manière qui a été indiquée précédemment, soit dans la dissolution filtrée, soit dans le résidu sec, si l'on a évaporé cette dernière jusqu'à siccité. Quand on présume qu'il y a beaucoup de soude dans une matière organique en bouillie ou solide, on carbonise également celle-ci, et l'on traite de même la masse carbonisée.

3. LITHINE, L.

La lithine pure est blanche et cristalline. Elle se dissout difficilement dans l'eau, et n'attire point l'humidité de l'air. Elle entre en fusion à une faible chaleur rouge.

Les dissolutions des sels lithiques solubles dans l'eau se comportent de la manière suivante avec les réactifs.

Une dissolution concentrée de *carbonate sodique* n'y produit pas sur-le-champ de précipité, même lorsqu'elles sont très-concentrées :

il ne se forme qu'au bout d'un laps de temps fort long un précipité grenu et peu abondant de carbonate lithique peu soluble.

Une dissolution de *phosphate sodique* ne produit pas de précipité, même au bout d'un long laps de temps, dans les dissolutions des sels lithiques. Cependant, si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se dépose au bout de quelque temps un précipité abondant. Si l'on fait bouillir le tout avant d'y ajouter de l'ammoniaque, il se produit un précipité de phosphate sodico-lithique. Quand on évapore une dissolution d'un sel lithique à laquelle on a ajouté une dissolution de phosphate sodique, la liqueur se trouble pendant l'évaporation; mais si l'on réduit le mélange à siccité, et qu'on traite le résidu par l'eau, il reste un sel double insoluble, ou du moins très-peu soluble, qui est formé de phosphate sodique et de phosphate lithique.

Une dissolution de *phosphate potassique* ne produit également pas de précipité, même au bout d'un laps de temps très-long, dans les dissolutions des sels lithiques, et il ne s'en forme même pas non plus lorsqu'on fait bouillir le tout. Si l'on évapore la liqueur jusqu'à siccité, le résidu sec se redissout complètement dans l'eau. Cependant lorsqu'on a versé une dissolution de phosphate potassique dans celle d'un sel lithique, et qu'ensuite on ajoute encore de l'ammoniaque, il se forme au bout de quelque temps un précipité abondant.

Une dissolution d'*acide tartrique*, versée en excès dans les dissolutions des sels lithiques, n'y fait pas naître de précipité, même lorsqu'elles sont fort concentrées.

Une dissolution d'*acide oxalique* n'y produit également point de précipité.

L'*acide silicifluorhydrique* produit dans les dissolutions des sels lithiques un précipité blanc de silicifluorure lithique.

La dissolution de *chlorure platinique* produit, dans les dissolutions alcooliques des sels lithiques, un trouble si léger, qu'on a de la peine à le remarquer. Pour peu que la dissolution soit étendue, on n'aperçoit pas le moindre trouble.

Une dissolution de *sulfate aluminique*, mêlée avec les dissolutions concentrées des sels lithiques, ne dépose pas de cristaux, même lorsqu'on observe les précautions qu'on doit prendre, en

pareille circonstance, quand on opère sur des sels potassiques (p. 5).

Une dissolution d'*acide nitropicrique* produit, dans les dissolutions des sels lithiques, un précipité de nitropicrate sodique peu soluble.

Une dissolution d'*acide oxychlorique* ne trouble pas les dissolutions des sels lithiques. Cet acide peut bien faire naître un précipité dans une dissolution d'un sel lithique, quand elle est très-concentrée; mais le précipité disparaît dès qu'on y ajoute de l'eau.

Au *chalumeau*, la lithine se découvre très-bien dans les sels lithiques, lorsqu'on en fait fondre un peu sur un fil de platine courbé en crochet, et qu'on dirige la flamme dessus, de manière que la pointe de la flamme intérieure touche à la masse fondue; la flamme extérieure prend alors une belle couleur rouge de carmin très-foncé. De tous les sels lithiques, le chlorure est celui qui produit ce phénomène au plus haut degré. Si le sel lithique est mêlé avec un sel potassique, on n'aperçoit au chalumeau que la coloration rouge, et alors la présence de la potasse ne peut point être constatée à l'aide du chalumeau, même quand sa quantité surpasse celle de la lithine. Si, au contraire, le sel lithique est mêlé avec un sel sodique, on n'aperçoit, même quand la lithine prédomine, que la réaction de la soude, et la flamme extérieure se colore en jaune. La même chose arrive aussi lorsque le sel lithique contient simultanément des sels potassiques et des sels sodiques.

Les sels lithiques se comportent comme les sels potassiques quand on les fait rougir. Le chlorure lithique est un peu plus volatil que le chlorure sodique, mais il l'est moins que le chlorure potassique; il offre aussi cela de particulier que, quand on le fait rougir pendant long-temps au contact de l'air, il se décompose, bien qu'en très-petite quantité, et produit un peu de carbonate lithique.

Les sels lithiques entrent en fusion à une température plus basse que les sels potassiques et sodiques correspondans.

Beaucoup de sels lithiques sont extrêmement déliquescens. On peut, à l'aide de cette propriété, les reconnaître et les distinguer des sels potassiques et sodiques. Le plus déliquescent de tous est

le chlorure. Le nitrate tombe aussi en déliquescence à l'air; mais le sulfate n'est point déliquescent.

Les dissolutions des sels lithiques se comportent, à l'égard du papier de tournesol, comme les sels potassiques et sodiques correspondans.

Les dissolutions alcooliques des sels lithiques brûlent avec une flamme d'un beau rouge carmin. Les sels lithiques qui sont insolubles dans l'alcool ne donnent cette couleur à la flamme de l'esprit de vin que quand on verse la liqueur spiritueuse sur leur poudre, et qu'on remue le tout avec une baguette en verre, ou quand l'alcool est presque entièrement brûlé.

La lithine donne des sels insolubles ou peu solubles avec les mêmes acides qui en produisent de semblables en s'unissant à la potasse et à la soude, et sa présence dans ces combinaisons peut être découverte de la même manière que celle de la potasse dans les sels potassiques correspondans (p. 7). Cependant la lithine donne des sels insolubles ou peu solubles avec certains acides qui en produisent de très-solubles avec la potasse et la soude : tels sont l'acide carbonique et principalement l'acide phosphorique, lorsqu'il y a en même temps de la soude. La présence de la lithine n'est pas facile à découvrir dans le sel double de phosphate sodique et de phosphate lithique. Ce sel fond au chalumeau, et plus aisément encore lorsque, après l'avoir mêlé avec de la soude, on le chauffe sur un fil de platine courbé en crochet ou sur une feuille du même métal. La masse fondue est claire; mais elle devient trouble et cristalline en se refroidissant. Lorsqu'on fait fondre le sel double sur du charbon, celui-ci l'absorbe. Les phosphates terreux, comme les phosphates calcique et magnésique, qu'on pourrait confondre avec lui, ne fondent pas avec la soude sur la feuille ou le fil de platine. Si l'on a employé un très-grand excès de soude, le tout entre bien en fusion, mais on aperçoit distinctement dans la masse fondue le phosphate terreux, qui n'est point dissous. Si on fait fondre le mélange avec de la soude sur du charbon, les sels terreux restent sur ce dernier, tandis que la soude est absorbée par lui.

La lithine se reconnaît principalement, dans les dissolutions contenant des sels lithiques, à ce que, quand on a acquis la con-

viction de l'existence d'un alcali dans la liqueur, l'addition d'une dissolution de carbonate potassique ou sodique ne fait point naître de précipité dans cette dernière, si elle n'est pas trop concentrée; à ce que les dissolutions d'acide tartrique et de chlorure platinique n'y produisent pas non plus de trouble; caractère par lequel la lithine se distingue de la potasse; enfin, à ce que la liqueur, mêlée avec une dissolution de phosphate ammoniaco-sodique, forme au bout de quelque temps un précipité abondant, caractère qui distingue la lithine de la soude surtout, et en même temps aussi de la potasse. La manière de se comporter au chalumeau distingue suffisamment aussi la lithine des deux autres alcalis.

4. AMMONIAQUE, NH^3.

L'ammoniaque pure, dissoute dans l'eau, a une odeur pénétrante et particulière, qui la fait aisément reconnaître. Si la quantité d'ammoniaque libre contenue dans de l'eau est assez faible pour que sa présence ne puisse pas être constatée à l'aide de l'odorat, on la découvre sans peine en tenant sur la surface de la liqueur un papier de tournesol rouge et humecté, ou mieux une baguette de verre qu'on a préalablement trempée dans de l'acide chlorhydrique assez fort, mais non fumant; dans le premier cas, le papier bleuit; dans le second, il se forme un nuage blanc au-dessus du liquide, même quand la quantité d'ammoniaque est très-petite. Si cette quantité est plus considérable, de manière qu'on puisse déjà se convaincre de la présence de l'alcali par le sens de l'odorat, le nuage est plus prononcé. On peut aussi tremper la baguette de verre dans de l'acide nitrique ou de l'acide acétique; cependant l'acide chlorhydrique est plus sensible pour des traces extrêmement faibles d'ammoniaque.

La dissolution d'ammoniaque a une saveur très-caustique. Lorsqu'elle est concentrée, elle dissout la peau de la langue, et bleuit fortement le papier de tournesol rouge. Quand on conserve l'ammoniaque dans des flacons qui ne sont pas parfaitement à l'abri du contact de l'air, il n'y en a qu'une très-petite quantité qui, au bout d'un fort long espace de temps, se convertisse en carbonate.

Une dissolution de *chlorure platinique* se comporte envers celle d'ammoniaque de la même manière qu'envers celle de potasse (p. 3). Le précipité qui se produit, et qui est composé de chlorure platinique et de chlorure ammonique, a les mêmes propriétés que celui de chlorure platinico-potassique.

Une dissolution concentrée d'*acide tartrique* fait naître dans celle d'ammoniaque, quand celle-ci est concentrée, un précipité cristallin de bitartrate ammonique. Si, au contraire, la dissolution est fort étendue, il ne se forme point de précipité. Ce précipité est beaucoup plus soluble dans l'eau que ne l'est le bitartrate potassique.

Une dissolution de *sulfate aluminique* se comporte, avec une dissolution d'ammoniaque, de la même manière qu'avec une dissolution de potasse. Les cristaux d'alun ammoniacal qui se produisent alors, ont absolument la même forme que ceux de l'alun potassique.

Une dissolution d'*acide nitropicrique* ne produit pas de précipité dans celle d'ammoniaque, quand cette dernière n'est point trop concentrée.

L'*acide silicifluorhydrique*, versé dans la dissolution d'ammoniaque, donne lieu à un précipité abondant d'acide silicique, pourvu que l'acide soit mis en assez petite quantité pour que l'ammoniaque demeure prédominante; car, dans le cas contraire, il ne se forme pas de précipité.

Une dissolution d'*acide oxychlorique* ne produit de précipité que dans une dissolution concentrée d'ammoniaque.

La présence de l'ammoniaque dans les sels ammoniques susceptibles d'être dissous par l'eau, dont la plupart sont inodores, et dont il n'y a que très-peu qui répandent une odeur semblable à celle de l'ammoniaque libre, se reconnaît, à l'aide des dissolutions de *chlorure platinique* et de *sulfate aluminique*, de la même manière que quand il est question des sels potassiques correspondans (p. 5). L'*acide tartrique*, versé en excès dans les dissolutions concentrées des sels ammoniques, tantôt y fait naître un précipité bien moins considérable que celui qui se forme dans les dissolutions des sels potassiques correspondans, tantôt n'en produit aucun. L'*acide nitropicrique* se comporte de la même manière. L'*acide*

silicifluorhydrique et l'*acide oxychlorique* ne produisent pas de précipité dans les dissolutions des sels ammoniques, quand ces dissolutions ne sont point trop concentrées.

Lorsqu'on traite des sels ammoniques par de l'alcool étendu, en suivant la marche qui a été indiquée pour les sels potassiques (p. 6), ils communiquent à la flamme de l'alcool une couleur bleue ou violette, comme le font ceux de potasse. Cependant la flamme devient d'un jaune pur par l'addition d'un sel sodique, même en très-petite quantité.

Les sels de l'ammoniaque sont presque tous complètement volatilisables par la chaleur. Le sulfate, le nitrate et l'arséniate ammoniques, le carbonate ammoniacal, le chlorure, le bromure, l'iodure, le fluorure et le sulfhydrate ammoniques se subliment sans laisser de résidu. Il n'y a, dans cette catégorie, que le carbonate ammoniacal et le chlorure ammonique qui, au contact de l'air, se subliment sans éprouver de décomposition. Le phosphate et le borate laissent un résidu d'acides phosphorique et borique, quand on les fait rougir dans des vaisseaux de verre. Le fluorure ammonique, quand on le chauffe dans des vaisseaux de verre, les attaque fortement; il ne se volatilise complètement que dans ceux de platine.

Si l'on triture des sels ammoniques secs avec des alcalis ou des terres alcalines, l'odeur particulière et bien connue de l'ammoniaque se dégage. Les carbonates des alcalis et des terres alcalines produisent le même effet; seulement alors l'odeur ammoniacale est plus faible. Les alcalis et les terres alcalines, soit à l'état de pureté, soit à celui de carbonate, dégagent également une odeur d'ammoniaque des dissolutions de sels ammoniques. Si la quantité d'ammoniaque qui se dégage est trop peu considérable pour affecter le sens de l'odorat, on trempe une baguette de verre dans de l'acide chlorhydrique assez fort, mais non fumant, et on la tient sur la surface de la liqueur mêlée avec l'alcali ou la terre alcaline; la présence de très-faibles traces d'ammoniaque suffit alors pour qu'il se forme des vapeurs blanches. On découvre les quantités minimes d'ammoniaque dans une combinaison solide, en triturant rapidement cette dernière avec de l'hydrate potassique préalablement réduit en poudre, chauffant faiblement le mélange dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, ou dans un

petit verre à réactions, et tenant, à quelque distance, un papier de tournesol rouge, auquel, s'il y a de l'ammoniaque, cet alcali fait prendre une teinte bleue. On peut modifier cette expérience en étirant le tube et le plongeant dans un vase qui contient une dissolution étendue de *nitrate mercureux ;* la moindre quantité d'ammoniaque suffit pour noircir la liqueur. Cependant, il faut avoir soin d'empêcher qu'il ne parvienne un peu de potasse dans la dissolution mercureuse, car alors celle-ci noircirait également. En conséquence, si l'ammoniaque peut être dégagée de la substance par la seule action de la chaleur rouge, et sans qu'on ait besoin de recourir à la potasse, il vaut mieux s'abtenir de ce dernier alcali.

L'ammoniaque, comme les autres alcalis, donne avec quelques acides des sels qui sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau. Cependant il suffit de faire rougir ces combinaisons pour y découvrir la présence de l'ammoniaque, dont l'action du feu opère le dégagement. Pour reconnaître clairement l'ammoniaque dans ces composés, on en fait rougir un peu dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, et, pendant l'opération, on présente à l'orifice béant du tube une baguette de verre préalablement trempée dans l'acide chlorhydrique, ou un papier de tournesol rouge.

Ce qui principalement fait reconnaître l'ammoniaque dans les sels ammoniques, c'est l'odeur qui se dégage quand on traite ceux-ci par la potasse. Ce caractère la distingue des autres alcalis. On peut la confondre avec la potasse, eu égard à la manière dont elle se comporte avec les dissolutions de chlorure platinique et de sulfate aluminique.

Quand l'ammoniaque se trouve mêlée, à l'état de liberté, avec beaucoup de *substances organiques*, dans des dissolutions ou dans des masses pultacées, on reconnaît sa présence à l'odeur qu'elle exhale. Lorsque ce sont des sels ammoniques qui existent dans le mélange, on traite la dissolution ou la bouillie par une dissolution concentrée de potasse, et l'on fait ensuite chauffer le tout, ce qui donne lieu à la manifestation de l'odeur ammoniacale. On procède de la même manière lorsque des substances organiques sèches sont mêlées avec des sels ammoniques. Si une dissolution est trop étendue, il faut la concentrer par l'évaporation, avant de la traiter par la potasse.

5. BARYTE, Ba.

La baryte, à l'état de pureté, est d'un blanc-grisâtre et très facile à pulvériser. Quand on verse un peu d'eau dessus, elle s'échauffe et tombe en poussière blanche. Avec une plus grande quantité d'eau, elle forme une masse cristalline, qui se dissout complètement dans l'eau chaude lorsque la baryte est pure. La dissolution concentrée de cette substance dans l'eau chaude dépose, par le refroidissement, des cristaux qui sont de l'hydrate barytique, lorsque la liqueur a été garantie du contact de l'air. La dissolution de baryte a une saveur caustique, et elle bleuit fortement le papier de tournesol rouge. Exposée à l'air, elle en attire promptement l'acide carbonique, et se couvre à la surface d'une pellicule de carbonate barytique, qui est insoluble dans l'eau, et gagne peu à peu le fond. Mais, à mesure que cette pellicule se dépose, il s'en forme continuellement une nouvelle de carbonate barytique, jusqu'à ce qu'enfin toute la baryte soit précipitée. L'hydrate barytique est soluble dans une très-grande quantité d'alcool (1). La baryte pure ne fond pas à la chaleur rouge, mais l'hydrat barytique y entre en fusion.

Quelque étendues que soient les dissolutions des sels barytiques, quand on y verse un peu d'*acide sulfurique* étendu, ou la dissolution d'un *sulfate*, elles donnent un précipité blanc de sulfate barytique, qui ne disparaît pas par l'addition d'un acide libre, par exemple de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique, qu'on doit choisir de préférence pour cela. Si la dissolution du sel barytique contient beaucoup d'un acide libre, le précipité auquel donne lieu l'acide sulfurique se produit un peu plus tard que dans le cas d'absence d'acide libre. Ce n'est que quand la dissolution renferme seulement des traces extrêmement faibles d'un sel barytique que le précipité de sulfate barytique occasioné par l'acide sulfurique ne se manifeste pas sur-le-champ, et n'apparaît qu'au bout de quelque temps.

(1) La baryte, à l'état anhydre comme à l'état d'hydrate, est très-soluble dans l'esprit de bois. (E. P.)

Les dissolutions de *chromate* et de *bichromate potassiques* produisent, dans les dissolutions des sels barytiques, un précipité jaune de chromate barytique, qui est soluble dans un excès d'acide nitrique.

L'*acide silicifluorhydrique* produit, au bout de quelque temps, dans les dissolutions des sels barytiques, un précipité cristallin de silicifluorure barytique, qui est presque entièrement insoluble dans les acides chlorhydrique et nitrique libres.

L'*acide oxychlorique* ne produit pas de précipité dans les dissolutions des sels barytiques.

Une dissolution de *potasse* fait naître, dans les dissolutions concentrées des sels barytiques, un précipité volumineux d'hydrate de baryte, qui disparaît presque en entier par l'addition d'une grande quantité d'eau, lorsque la potasse dont on s'est servi était exempte d'acide carbonique. Au bout de quelque temps il se forme, par l'absorption de l'acide carbonique contenu dans l'air, une pellicule et enfin un précipité de carbonate barytique.

L'*ammoniaque* ne produit pas de précipité dans les dissolutions des sels barytiques. Cependant si l'on verse de l'ammoniaque dans la dissolution d'un de ces sels, et qu'on laisse le tout exposé à l'air pendant long-temps (quelques jours sont souvent nécessaires pour cela), il se forme, par l'absorption de l'acide carbonique de l'air, du carbonate barytique, qui se dépose sous la forme de grains cristallins, semblables à du sable, fortement collés aux parois du vase, et qui, lorsqu'on verse dessus un acide libre, dégagent avec effervescence du gaz acide carbonique. Après que le carbonate barytique s'est complètement déposé, la liqueur ne tient plus de baryte en dissolution, pourvu toutefois qu'on ait ajouté de l'ammoniaque en quantité suffisante.

Une dissolution de *carbonate potassique* fait naître, dans les dissolutions des sels barytiques, un précipité blanc de carbonate barytique, qui se dissout avec effervescence dans les acides, pour peu qu'il soit abondant ; car, lorsque la quantité en est très-faible, il ne se fait pas d'effervescence, parce qu'alors l'acide carbonique devenu libre reste en dissolution dans la liqueur.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* détermine, dans les dissolutions concentrées des sels barytiques, un précipité blanc,

qui n'est que peu soluble dans une grande quantité d'eau. Ce précipité se dissout dans les acides libres, en faisant une forte effervescence.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal*, qu'on verse dans celles des sels barytiques, y produit un précipité blanc de carbonate barytique.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit, dans les dissolutions des sels barytiques, un précipité blanc de phosphate barytique, dont la quantité n'augmente pas par une addition d'ammoniaque, mais qui est soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique libres.

Une dissolution d'*acide oxalique* ou de *bioxalate potassique* ne donne pas de précipité, même dans les dissolutions assez concentrées des sels barytiques neutres. C'est seulement dans les dissolutions très-concentrées qu'elle en fait naître un d'oxalate barytique; encore même n'est-ce en général qu'au bout d'un certain laps de temps. Mais lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque, on voit paraître un précipité blanc d'oxalate barytique; cependant si la dissolution des sels barytiques est très-étendue, il ne se produit même point alors de précipité.

Une dissolution de *succinate ammonique* neutre détermine sur-le-champ la formation d'un précipité de succinate barytique dans les dissolutions des sels barytiques neutres, lorsqu'elles sont concentrées; mais, quand elles sont étendues, la précipitation n'a lieu qu'au bout de quelque temps. Ce précipité est soluble dans les acides.

Une dissolution préparée à froid et concentrée d'*iodate sodique* détermine sur-le-champ un précipité blanc d'iodate barytique dans les dissolutions des sels barytiques.

Le *sulfhydrate ammonique* ne produit pas de précipité dans les dissolutions de sels barytiques.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* ne fait pas naître de précipité dans les dissolutions étendues des sels barytiques; mais elle en produit un, au bout de quelque temps, dans celles qui sont plus concentrées. Le précipité a une faible couleur blanc-jaunâtre, et quand on laisse les deux liqueurs réagir pendant long-temps l'une sur l'autre, des cristaux se déposent sur les parois du vase,

Lorsque la dissolution des sels barytiques est très-concentrée, la formation du précipité a lieu avec beaucoup de promptitude. Il est constitué par une combinaison double de cyanure ferroso-potassique et de cyanure ferroso-barytique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne produit pas de précipité, même dans des dissolutions concentrées des sels barytiques.

Parmi les sels solubles dans l'eau que la baryte forme avec des acides inorganiques, il n'y a que le chlorure qu'on puisse faire rougir au contact de l'air, sans qu'il subisse de décomposition.

Les dissolutions des sels barytiques neutres n'agissent point sur le papier de tournesol, excepté celle du sulfure barytique, qui bleuit le papier rouge.

Les sels barytiques réduits en poudre, sur lesquels on verse de l'alcool étendu, communiquent à la flamme de ce dernier une faible couleur verte jaunâtre.

La baryte forme, avec la plupart des acides, tels que les acides sulfurique, phosphorique, arsénique, borique, carbonique, etc., des sels qui sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau. Cependant presque tous se dissolvent dans l'acide chlorhydrique ou nitrique libre : il n'y a que le sulfate barytique qui soit insoluble dans ces acides. C'est pourquoi on reconnaît la présence de la baryte, dans ces dissolutions acides, au précipité qui s'y forme par l'addition de l'acide sulfurique étendu. Cette propriété fait que la baryte ne peut être confondue qu'avec la strontiane et tout au plus aussi avec la chaux et l'oxyde plombique. Les sels barytiques insolubles dans l'eau ne sont point décomposés par la chaleur rouge.

Pour découvrir la présence de la baryte dans le sulfate barytique, on verse de l'eau sur une petite quantité de ce sel réduit en poudre, et l'on chauffe le tout jusqu'à l'ébullition, afin de se convaincre que la poudre est complètement insoluble dans le liquide ; alors on la fait bouillir avec une dissolution de carbonate potassique ou sodique, puis on filtre la liqueur ; on verse de l'acide chlorhydrique sur ce qui a subi l'ébullition sans se dissoudre, on filtre la dissolution, et on y ajoute de l'acide sulfurique étendu, qui y produit un précipité de sulfate barytique. On verra plus loin

comment le sulfate barytique se distingue du sulfate strontianique, qui se comporte de la même manière que lui quand on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate alcalin.

Le *chalumeau* ne fournit pas de caractères à l'aide desquels on puisse distinguer avec certitude la baryte et ses sels d'autres substances. Au chalumeau, le sulfate barytique se distingue d'autres précipités blancs, en ce que, quand on le mêle avec du spath fluor, il se fond aisément, sur le charbon, en un verre limpide, qui devient d'un blanc d'émail par le refroidissement. Cependant il partage cette propriété avec le sulfate strontianique et le sulfate calcique.

Les dissolutions des sels barytiques se distinguent de celles des sels alcalins principalement en ce que la dissolution de carbonate potassique et l'acide sulfurique étendu y produisent des précipités blancs.

Lorsque des sels barytiques sont contenus dans des dissolutions avec beaucoup de *substances organiques*, l'acide sulfurique étendu fait naître un précipité de sulfate barytique, même dans les liqueurs d'une couleur très-foncée, pourvu qu'on ait eu soin préalablement de rendre celles-ci acides au moyen de l'acide chlorhydrique ou nitrique. Pour se convaincre pleinement de l'existence de la baryte dans le précipité ainsi obtenu, on le traite de la manière qui vient d'être indiquée. S'il s'agit de découvrir la présence de la baryte dans des substances en bouillie ou solides, on fait digérer celles-ci dans de l'eau rendue acide par l'acide nitrique ; puis on filtre la liqueur, et l'on y verse de l'acide sulfurique étendu. Quand, au contraire, du sulfate barytique est mêlé avec des substances organiques en bouillie ou solides qui ne sont pas susceptibles de se dissoudre dans l'eau pure, le mieux est de chauffer peu à peu, et avec circonspection, la masse entière dans un creuset de Hesse, et de la faire rougir ensuite assez fortement pour que le charbon produit convertisse le sulfate barytique en sulfure barytique, ce qui exige qu'on pousse la chaleur jusqu'à un commencement de rouge blanc. Après le refroidissement, on fait bouillir la masse rougie avec de l'eau, et on décompose la dissolution par l'acide chlorhydrique. Il est alors très-facile de constater la présence de la baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu. Lorsque les

substances organiques avec lesquelles le sulfate barytique se trouve mêlé sont solubles dans l'eau, on les sépare à l'aide de ce véhicule, et l'on traite le résidu comme il vient d'être dit.

6. STRONTIANE, Sr.

La strontiane pure ressemble beaucoup à la baryte. L'hydrate strontianique se trouve dans le même cas; seulement il est moins soluble dans l'eau que l'hydrate barytique, ce qui fait aussi que sa dissolution aqueuse a une saveur moins caustique. Du reste, les dissolutions de ces deux hydrates ont beaucoup de rapport l'une avec l'autre, quant à leur manière de se comporter.

L'*acide sulfurique* étendu et les dissolutions des *sulfates* font naître dans la dissolution des sels strontianiques un précipité blanc de sulfate strontianique, qui est insoluble dans les acides libres étendus. De petites quantités même d'un sel strontianique donnent avec l'acide sulfurique un précipité blanc, qui n'apparaît toutefois qu'après un certain laps de temps, surtout quand la liqueur contient beaucoup d'un acide libre. Cependant le sulfate strontianique n'est point aussi insoluble dans l'eau que le sulfate barytique. Quand on verse de l'acide sulfurique dans la dissolution d'un sel strontianique, sans la précipiter complètement, de manière qu'il reste encore une certaine quantité de sel non décomposé, et qu'on laisse le tout tranquille pendant long-temps avant de filtrer, une dissolution d'un sel barytique qu'on verse ensuite dans la liqueur filtrée claire produit un précipité blanc peu considérable de sulfate barytique.

Une dissolution de *chromate potassique* ne trouble pas sur-le-champ la dissolution d'un sel strontianique; mais, au bout de quelque temps, il se forme un précipité de chromate strontianique, qui se dissout aisément dans l'acide nitrique. Une dissolution de *bichromate potassique* ne fait pas naître de précipité dans celles des sels strontianiques.

L'*acide silicifluorhydrique* ne détermine pas de précipité, même au bout d'un long espace de temps, dans les dissolutions des sels strontianiques.

L'*acide oxychlorique* n'en produit pas non plus.

Les dissolutions de *potasse* et d'*ammoniaque*, de *carbonate* et de *bicarbonate potassiques*, de *carbonate ammoniacal* et de *phosphate sodique*, se comportent avec celles des sels strontianiques de la même manière qu'avec celles des sels barytiques.

Une dissolution d'*acide oxalique* et de *bioxalate potassique* ne trouble pas de suite la dissolution neutre d'un sel strontianique, quand elle est très-étendue, mais elle y fait naître un trouble au bout de quelque temps, et beaucoup plus promptement que dans une dissolution étendue d'un sel barytique. Le précipité, qui est de l'oxalate ammonique, devient beaucoup plus considérable quand on ajoute de l'ammoniaque. Si la dissolution strontianique est assez étendue pour que l'acide oxalique n'y produise pas dans le premier instant de précipité, celui-ci se forme sur-le-champ dès qu'on ajoute de l'ammoniaque.

Une dissolution de *succinate ammonique* neutre ne détermine pas de précipité dans celles des sels strontianiques neutres. Cependant si ces dernières sont concentrées, il s'en manifeste un de succinate strontianique, non pas de suite, il est vrai, mais seulement au bout d'un certain laps de temps. Ce précipité est soluble dans les acides. On peut par-là distinguer les dissolutions strontianiques des dissolutions barytiques.

Une dissolution préparée à froid et concentrée d'*iodate sodique* ne produit sur-le-champ un précipité blanc d'iodate strontianique que dans les dissolutions concentrées des sels strontianiques; lorsque celles-ci sont étendues, le précipité n'a lieu qu'au bout de quelque temps.

Le *sulfhydrate ammonique* ne produit pas de précipité dans les dissolutions des sels strontianiques.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* n'en détermine pas non plus dans ces dissolutions, même lorsqu'elles sont concentrées; et quand elles sont aussi concentrées que possible, on n'observe qu'un trouble insignifiant, qui ne se prononce même qu'au bout d'un long laps de temps. Ce caractère distingue bien les dissolutions des sels strontianiques de celles des sels barytiques, calciques et magnésiques.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne produit pas de précipité dans les dissolutions des sels strontianiques.

Les sels strontianiques solubles se comportent de même que les sels barytiques lorsqu'on les fait rougir.

Leur manière d'agir à l'égard du papier de tournesol est également la même.

Si l'on dissout les sels strontianiques dans de l'alcool aqueux, ou, quand ils ne sont pas solubles dans ce réactif, si l'on en verse sur leur poudre, et qu'on mette ensuite le feu à la liqueur, elle brûle avec une flamme d'un rouge carmin. La coloration de la flamme devient surtout très-prononcée lorsque l'on remue le tout, ou quand l'alcool est sur le point d'être entièrement consumé, ou quand la liqueur alcoolique bout, et c'est même dans cette dernière circonstance que la couleur rouge a le plus d'intensité. Ce caractère établit une différence bien tranchée entre les sels strontianiques et les sels barytiques. L'addition d'un sel barytique au sel strontianique n'empêche pas la flamme de rester rouge; mais la couleur rouge offre alors une autre teinte, analogue à celle que les sels calciques communiquent à la flamme de l'alcool. L'addition d'un sel sodique altère également cette couleur, et, quand le sel sodique est en assez grande quantité, il la détruit complètement, la remplaçant par une couleur jaune.

La strontiane forme des sels insolubles ou peu solubles dans l'eau avec la plupart des acides qui en donnent de semblables en s'unissant à la baryte. Ces sels sont également solubles dans l'acide chlorhydrique ou nitrique libre, excepté le sulfate strontianique, qui ne s'y dissout point. C'est pourquoi on découvre la présence de la strontiane dans les dissolutions acides avec le secours de l'acide sulfurique étendu. Pour distinguer le sulfate strontianique du sulfate barytique, avec lequel il a beaucoup de ressemblance, on le décompose en le faisant bouillir avec une dissolution de carbonate potassique ou sodique, et l'on traite par l'acide chlorhydrique ce qui reste sans se dissoudre; on étend alors d'eau la liqueur acide, on la filtre, et l'on y ajoute de l'acide silicifluorhydrique, qui ne produit pas de précipité quand la combinaison dont on a fait l'examen était composée de sulfate strontianique. On peut aussi évaporer à siccité la dissolution filtrée dans l'acide chlorhydrique, et verser de l'alcool sur le résidu, pour se con-

vaincre mieux encore de la présence de la strontiane par la coloration de la flamme en rouge carmin.

Parmi les sels strontianiques, il n'en est que quelques-uns dans lesquels on puisse reconnaître manifestement la présence de la strontiane avec le secours du *chalumeau*. Des fragmens de cristaux de sulfate strontianique exposés, dans des pincettes dont les serres sont en platine, à la pointe de la flamme intérieure, bouillonnent pendant long-temps, et colorent ensuite sensiblement la flamme extérieure en rouge carmin, mais peu foncé; cette coloration s'aperçoit peu à la clarté du jour. Si l'on chauffe de même du chlorure strontianique sur un fil de platine recourbé à l'une de ses extrémités, la flamme entière devient, dans les premiers instans, d'un rouge carmin foncé; mais, dès que le sel est fondu, on n'aperçoit plus aucune trace de coloration de la flamme, ce qui distingue l'un de l'autre le chlorure strontianique et le chlorure lithique, traités tous deux au chalumeau. Lorsque le chlorure strontianique contient du chlorure barytique, celui-ci l'empêche de colorer la flamme en rouge carmin. Le sulfate strontianique chauffé au chalumeau, sur du charbon, avec du spath fluor, se fond aisément en une perle, qui, par le refroidissement, devient d'un blanc d'émail.

La strontiane, dans les dissolutions de ses sels, se distingue des dissolutions des sels alcalins par les mêmes caractères qui distinguent la baryte de ces derniers. Elle diffère surtout de la baryte par la manière dont elle se comporte avec l'acide silicifluorhydrique, et parce que les sels barytiques sur lesquels on verse de l'alcool ne communiquent point de couleur rouge à la flamme de ce liquide.

Lorsque la strontiane est mêlée avec des *substances organiques*, on peut découvrir sa présence par les mêmes moyens que ceux qui indiquent l'existence de la baryte mélangée avec des substances organiques.

7. CHAUX, $\dot{C}a$.

La chaux pure est blanche et facile à écraser entre les doigts. Quand on verse un peu d'eau dessus, elle s'échauffe fortement, et se réduit en une poudre blanche, dont le volume surpasse beau-

coup celui de la chaux dont on s'est servi. Si l'on ajoute encore de l'eau à l'hydrate calcique qui s'est produit ainsi, il se forme un mélange laiteux. Une quantité d'eau très-considérable est nécessaire pour en dissoudre une très-petite d'hydrate calcique. Cette dissolution a une saveur faiblement caustique, et bleuit le papier de tournesol rouge. Elle attire l'acide carbonique de l'air, et se couvre ainsi à la surface d'une pellicule de carbonate calcique insoluble, qui gagne le fond du vase au bout de quelque temps, mais ne cesse de se renouveler que quand toute la chaux contenue dans la dissolution s'est précipitée à l'état de carbonate. La chaux pure et l'hydrate calcique sont tous deux infusibles.

L'*acide sulfurique* étendu et les dissolutions des *sulfates* ne produisent point de précipité dans les dissolutions étendues des sels calciques. Si la dissolution d'un sel calcique est moins étendue, l'acide sulfurique y fait naître un précipité de sulfate calcique, sinon de suite, du moins au bout de quelque temps. L'acide sulfurique détermine sur-le-champ, dans les dissolutions concentrées des sels calciques, un précipité de sulfate calcique, qui est beaucoup plus volumineux que celui de sulfate strontianique et de sulfate barytique, et qui n'est pas dissous d'une manière sensible par l'acide chlorhydrique ou nitrique étendu. Si l'on a versé assez peu d'acide sulfurique étendu dans la dissolution d'un sel calcique, pour qu'il reste encore une certaine quantité de ce sel qui ne soit pas décomposée, et qu'on laisse le tout en repos pendant long-temps avant de filtrer, les dissolutions des sels strontianiques ou barytiques produisent un précipité de sulfate strontianique ou barytique dans la liqueur filtrée et claire.

Une dissolution, préparée à froid, de *sulfate potassique* ne produit pas, du moins sur-le-champ, de précipité dans les dissolutions des sels calciques neutres, même lorsque celles-ci sont très-concentrées; et elle n'en détermine point dans celles qui sont étendues, même quand on laisse les deux liqueurs en contact l'une avec l'autre pendant long-temps. Comme elle en fait naître un sur-le-champ dans les dissolutions des sels barytiques, on doit la préférer à l'acide sulfurique étendu, quand celui-ci n'est pas d'une force bien déterminée, pour distinguer la baryte de la chaux.

La dissolution concentrée de *sulfate calcique* est un meilleur

réactif que le sulfate potassique, pour distinguer les sels barytiques et strontianiques des sels calciques. En effet, elle ne peut jamais faire naître de précipité dans les dissolutions des sels calciques, quelque concentrées que soient celles-ci, tandis qu'elle en détermine un dans les dissolutions des sels barytiques et strontianiques. A la vérité, pour ce qui concerne les sels strontianiques, quand leurs dissolutions ne sont pas concentrées, le précipité de sulfate strontianique n'a pas toujours lieu de suite; mais il se manifeste au bout de quelque temps.

Les dissolutions de *chromate* et de *bichromate potassiques* ne produisent pas de précipité dans celles des sels calciques.

L'*acide silicifluorhydrique* et l'*acide oxychlorique* ne déterminent pas de précipité dans les dissolutions des sels calciques.

Les dissolutions de *potasse* et d'*ammoniaque*, de *carbonate* et de *bicarbonate potassiques*, de *carbonate ammoniacal* et de *phosphate sodique*, se comportent avec celles des sels calciques de même qu'avec celles des sels barytiques.

Une dissolution d'*acide oxalique* et de *bioxalate potassique* produit, même dans les dissolutions neutres très-étendues des sels calciques, un précipité blanc d'oxalate calcique, qui augmente encore par l'effet d'un repos prolongé, et surtout par l'addition d'ammoniaque destinée à saturer l'acide libre. Ce précipité est très-soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique libres; il l'est peu dans l'acide acétique, même concentré. Si l'on verse dans une dissolution d'un sel barytique ou strontianique assez peu d'une dissolution d'acide oxalique ou de bioxalate potassique, pour qu'il reste encore un excès de sel barytique ou strontianique, et qu'on laisse le tout en repos jusqu'à ce que le précipité cesse de s'accroître, on obtient ensuite un nouveau précipité d'oxalate calcique en versant la dissolution d'un sel calcique dans la liqueur filtrée. Au moyen de ce caractère on peut distinguer un sel barytique ou strontianique soluble d'un sel calcique.

Une dissolution de *succinate ammonique* neutre ne détermine pas de précipité dans les dissolutions neutres des sels calciques. Lorsque ces dissolutions sont très-concentrées, il s'y forme, au bout d'un long espace de temps, des cristaux de succinate calcique.

Une dissolution préparée à froid d'*iodate sodique* ne produit que

dans les dissolutions très-concentrées des sels calciques un précipité cristallin d'iodate calcique, qui ne se manifeste non plus qu'au bout de quelque temps. On n'en obtient aucun lorsqu'on opère sur des dissolutions étendues.

Le *sulfhydrate ammonique* ne fait pas naître de précipité dans les dissolutions des sels calciques.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* n'en produit pas dans les dissolutions très-étendues des sels calciques; mais elle en détermine un au bout de quelque temps dans celles qui sont plus concentrées, et sur-le-champ dans celles qui le sont encore davantage. Dans les deux cas, le précipité augmente par le repos. Il est blanc et soluble dans l'acide chlorhydrique. Il se compose d'une combinaison double de cyanure ferroso-potassique et de cyanure ferroso-calcique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne produit pas de précipité dans les dissolutions des sels calciques.

Les sels calciques solubles se comportent, quand on les fait rougir au feu, de la même manière que les sels barytiques solubles.

Leurs dissolutions agissent également de même à l'égard du papier de tournesol.

Si l'on verse de l'alcool sur les sels calciques solubles, et qu'on y mette le feu, la flamme offre une couleur rouge ayant beaucoup de ressemblance avec celle que les sels strontianiques communiquent à la flamme de l'alcool. A ce caractère on peut distinguer les sels calciques, non pas des sels strontianiques, mais bien des sels barytiques.

La chaux donne des sels insolubles ou peu solubles dans l'eau avec les acides qui en produisent de semblables en s'unissant à la baryte et à la strontiane. Ces sels sont également solubles dans les acides chlorhydrique et nitrique libres; cependant le sulfate calcique fait exception, il se dissout peu dans ces acides. On peut, à l'aide de l'acide sulfurique, reconnaître la présence de la chaux dans les dissolutions acides des sels calciques qui ne sont pas trop étendues, car cet acide produit, sinon de suite, du moins au bout de quelque temps, un précipité dont l'apparition a surtout lieu promptement lorsqu'on étend la liqueur avec de l'alcool, parce que le sulfate calcique est insoluble dans l'alcool, même aqueux.

On procède de la manière suivante pour distinguer des sulfates barytique et strontianique le sulfate calcique qui s'est précipité : on lave bien le précipité, et on le fait ensuite bouillir avec beaucoup d'eau, puis on filtre la liqueur, et on partage la dissolution filtrée en deux portions; on verse dans l'une de ces portions une dissolution de chlorure barytique, et dans l'autre une dissolution d'un oxalate. Si, dans les deux cas, il se forme un précipité blanc, et que le premier soit insoluble dans l'acide chlorhydrique, la base du sulfate était de la chaux.

Il n'est que très-peu de sels calciques dans lesquels on puisse découvrir manifestement la présence de la chaux au moyen du *chalumeau*, et pour cela on procède de la même manière que pour constater l'existence de la strontiane dans les sels strontianiques. En effet, le chlorure calcique se comporte comme le chlorure strontianique quand on le chauffe sur un fil de platine recourbé à l'une de ses extrémités : cependant la flamme devient d'un rouge carmin moins prononcé que par le chlorure strontianique. Une fois le sel fondu, on n'aperçoit également plus aucune trace de coloration dans la flamme. Pour peu que le chlorure calcique contienne de chlorure barytique, ce sel l'empêche de colorer la flamme en rouge carmin. La chaux pure et le carbonate calcique répandent une lueur très-vive quand la flamme du chalumeau est dirigée sur eux. Le sulfate calcique chauffé au chalumeau sur du charbon, avec du spath fluor, se fond en une perle, qui devient d'un blanc d'émail par le refroidissement.

Les dissolutions des sels calciques se distinguent de celles des sels alcalins par les mêmes caractères qui établissent la différence entre ces dernières et les dissolutions des sels barytiques. Elles diffèrent de la baryte par leur manière de se comporter avec l'acide silicifluorhydrique et une dissolution de sulfate calcique, et de la strontiane par celle dont elles se comportent avec une dissolution de sulfate calcique.

Quand la dissolution d'un sel calcique est associée avec beaucoup de *substances organiques* qui lui donnent une couleur très-foncée, on la mêle, pour y découvrir la présence de la chaux, avec une dissolution du bioxalate potassique existant dans le commerce, et l'on ajoute ensuite un peu d'ammoniaque. Mais

lorsque la dissolution est acide, ou fortement alcaline, il faut préalablement la rendre neutre, dans le premier cas au moyen de l'ammoniaque, et dans le second à l'aide de l'acide chlorhydrique. Il se précipite alors de l'oxalate calcique, qui peut souvent être très-coloré. On fait sécher ce sel, puis on le fait rougir, ce qui le convertit en carbonate calcique. Ensuite on dissout le résidu dans de l'acide chlorhydrique, et l'on peut reconnaître avec certitude la présence de la chaux dans cette dissolution. Si la chaux ou un sel calcique est mêlé avec des substances organiques solides ou en bouillie, le mieux est de traiter la masse par de l'eau qu'on a acidulée avec de l'acide nitrique. La présence de la chaux dans la liqueur filtrée se constate ensuite de la manière qui vient d'être indiquée. Lorsqu'au contraire du sulfate calcique se trouve mêlé avec des substances organiques solides ou en bouillie qui ne sont point susceptibles de se dissoudre dans l'eau pure, on traite la masse de la même manière que celle qui a été indiquée (pag. 23) pour le sulfate barytique en pareille circonstance; mais, au lieu de faire bouillir la masse rougie avec de l'eau, on la traite immédiatement par l'acide chlorhydrique, parce que le sulfure calcique qui a été produit est très-peu soluble dans l'eau.

8. MAGNÉSIE, $\dot{M}g$.

A l'état de pureté, la magnésie est une poudre blanche, qui se dissout très-peu dans l'eau, et qui est infusible. Si l'on en répand un peu sur du papier de tournesol rouge, et qu'on l'humecte, elle le bleuit. Lorsqu'on verse dessus une petite quantité d'eau, elle ne s'échauffe point.

L'*acide sulfurique* étendu ne produit pas de précipité dans les dissolutions concentrées des sels magnésiques.

L'*acide silicifluorhydrique* et l'*acide oxychlorique* n'en font pas naître non plus.

Une dissolution de *potasse* détermine, dans les dissolutions des sels magnésiques neutres, un précipité volumineux et floconneux d'hydrate magnésique, qui ne disparaît point quand on étend d'eau la liqueur. Si préalablement on a mêlé la dissolution magnésique avec une dissolution de chlorure ammonique, et qu'en-

suite on ajoute de la potasse, le précipité est beaucoup moins considérable. Ce précipité disparaît également en grande partie lorsqu'on verse de la potasse dans une dissolution magnésique, et qu'ensuite on ajoute une dissolution de chlorure ammonique. Mais si ensuite on fait bouillir le tout, le précipité d'hydrate magnésique se manifeste toujours quand la potasse se trouve en excès.

L'ammoniaque produit dans les dissolutions magnésiques neutres un précipité volumineux d'hydrate magnésique, qui disparaît complètement par l'addition d'une dissolution de chlorure ammonique ou d'un autre sel ammoniacal. Si, à une dissolution magnésique neutre, on ajoute une dissolution de chlorure ammonique, et qu'on verse ensuite de l'ammoniaque dans le mélange, il ne se forme pas de précipité, pourvu qu'on n'ait point mis trop peu de chlorure ammonique. Si la dissolution du sel magnésique n'est pas neutre, mais contient un acide libre, l'ammoniaque qu'on y ajoute en excès ne produit également point de précipité, quand l'acide libre n'est pas en trop petite quantité.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans les dissolutions magnésiques neutres, un précipité volumineux de sous-carbonate magnésique, qui disparaît complètement par l'addition d'une dissolution de chlorure ammonique. Le carbonate potassique n'occasione pas de précipité quand, avant de le verser dans la dissolution magnésique, on a mêlé celle-ci avec une dissolution de chlorure ammonique. Cependant si, dans les deux cas, on fait bouillir la liqueur, et si la quantité de carbonate potassique qu'on y verse n'est pas trop faible, on voit survenir un précipité volumineux. Lorsqu'une dissolution d'un sel magnésique contient beaucoup d'acide libre, et qu'elle n'est pas trop concentrée, le carbonate potassique n'y produit pas de précipité ; alors cependant on en obtient un de sous-carbonate magnésique par l'ébullition.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* ne produit pas de précipité, même dans les dissolutions neutres concentrées des sels magnésiques. Mais si l'on fait bouillir le mélange, il se forme, avec dégagement d'acide carbonique, un précipité de sous-carbonate magnésique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions magnésiques. Mais, si l'on fait bouil-

lir le tout, il se produit un précipité de sous-carbonate magnésique, qui disparaît par l'addition d'une dissolution de chlorure ammonique.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit un précipité de phosphate magnésique dans les dissolutions magnésiques neutres; quand elles sont concentrées, il n'en détermine point à froid, lorsque ces dissolutions sont étendues jusqu'à un certain point; mais, si alors on fait bouillir le tout, on voit se former un précipité de phosphate magnésique, qui ne disparaît point par le refroidissement. Lorsqu'on a mêlé une dissolution de phosphate sodique avec une dissolution magnésique neutre, et que le mélange est assez étendu pour qu'il ne s'opère point de précipitation à froid, on obtient sur-le-champ un précipité de sous-phosphate ammoniaco-magnésien en ajoutant de l'ammoniaque ou du carbonate ammoniacal. La présence d'une quantité même considérable de chlorure ammonique, ou d'autres sels ammoniques, n'exerce absolument aucune influence sur ce précipité.

Les dissolutions d'*acide oxalique* et de *bioxalate potassique* ne produisent pas de précipité dans les dissolutions magnésiques neutres. Si la quantité de dissolution d'acide oxalique ou d'oxalate qu'on verse dans la liqueur n'est pas très-considérable, l'addition d'un excès d'ammoniaque fait naître un précipité, alors même que la dissolution aurait été préalablement étendue d'une grande quantité d'eau. Mais si l'on a versé dans la dissolution magnésique une grande quantité d'une dissolution d'acide oxalique ou de bioxalate potassique, ou si la dissolution du sel magnésique n'était point neutre, mais contenait un acide libre, l'ammoniaque mise en excès ne produit pas de trouble, même dans des dissolutions très-concentrées, parce qu'il se forme alors assez d'un sel ammonique pour que sa présence empêche la précipitation de la magnésie.

Le *sulfhydrate ammonique* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions magnésiques qui ne sont point extrêmement concentrées. Lorsque le réactif en produit un dans les dissolutions magnésiques neutres, c'est une preuve qu'il contient, comme presque toujours il arrive, beaucoup d'ammoniaque libre, qui donne lieu à un précipité d'hydrate magnésique.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* détermine, au

bout de quelque temps, dans les dissolutions des sels magnésiques, un abondant précipité blanc, qui est une combinaison double de cyanure ferroso-potassique et de cyanure ferroso-magnésique.

La dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne produit pas de précipité dans celles des sels magnésiques.

Parmi les sels magnésiques solubles dans l'eau, il n'y a que le sulfate qui puisse supporter d'être rougi au contact de l'air sans subir de décomposition.

Les dissolutions des sels magnésiques neutres n'altèrent point la couleur du papier de tournesol.

La magnésie forme des sels insolubles ou fort peu solubles dans l'eau avec un très-grand nombre d'acides, par exemple avec les acides phosphorique, arsénique, carbonique et borique. Tous ces sels sont solubles dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique. Quelques sursels magnésiques, lorsqu'ils ont été rougis au feu, ne se dissolvent dans ces acides qu'après qu'on les a fait chauffer jusqu'à l'ébullition avec de l'acide sulfurique concentré; tel est, par exemple, le surphosphate magnésique. Pour découvrir la présence de la magnésie dans les dissolutions acides des sels magnésiques, il faut faire bouillir ces dernières, souvent pendant un temps assez long, avec un excès d'une dissolution de potasse; la magnésie se précipite alors, à l'état d'hydrate, tandis que l'acide qui était combiné avec elle, et celui dont on s'était servi pour dissoudre le sel, s'unissent avec la potasse, et restent dans la dissolution. Le précipité bien lavé est ensuite essayé au chalumeau, ou dissous dans un acide, par exemple dans l'acide chlorhydrique, ou dans l'acide sulfurique étendu, afin de pouvoir être reconnu comme magnésie dans cette dissolution.

On peut encore reconnaître les sels magnésiques de la manière suivante : on en prend un petit morceau, qu'on fait rougir sur du charbon, à la flamme du *chalumeau*, qu'on humecte aussitôt après avec une dissolution de nitrate cobaltique, et qu'on chauffe de nouveau avec force à la flamme du chalumeau; la pièce d'essai prend alors une couleur rouge pâle dans les endroits où elle était imbibée de nitrate cobaltique, ce qui n'arrive pas aux corps qui ne contiennent point de magnésie. La magnésie pure et le carbonate magnésique, mis en pâte avec de l'eau, étalés sur un char-

bon et chauffés au rouge, acquièrent également une couleur rouge avec la solution de cobalt. La présence d'oxydes métalliques, d'alcalis et de terres, s'oppose à la réaction de la solution de cobalt ; l'acide silicique, au contraire, n'y met point obstacle.

Les dissolutions des sels magnésiques neutres se distinguent de celles des sels alcalins en ce que l'ammoniaque et une dissolution de carbonate potassique y font naître des précipités blancs ; elles diffèrent de celles des sels barytiques, strontianiques et calciques, en ce que l'ammoniaque ne produit pas de précipité dans ces dernières.

Les dissolutions magnésiques acides se distinguent de celles des sels potassiques, sodiques et ammoniques, en ce qu'après qu'on les a sursaturées d'ammoniaque, une dissolution de phosphate sodique y fait naître un précipité blanc. On les distingue des dissolutions des sels lithiques, parce qu'un excès de potasse y produit un précipité, principalement lorsqu'on fait bouillir le tout ; de celles des sels barytiques et strontianiques, parce que l'acide sulfurique étendu n'y détermine pas de précipité ; enfin, de celles des sels calciques, par la manière dont elles se comportent avec la dissolution d'acide oxalique.

La présence de *substances organiques* non volatiles peut souvent s'opposer, du moins en partie, à ce que la magnésie soit précipitée de ses dissolutions par les alcalis ; cependant, même lorsque la magnésie existe en très-petite quantité, et que les substances organiques sont en grande proportion, la première est précipitée des dissolutions par une dissolution de phosphate sodique, avec addition d'ammoniaque.

9. ALUMINE, $\ddot{A}l$.

L'alumine pure est blanche ; mais souvent aussi elle est légèrement jaunâtre, et comme cornée, quand on l'a obtenue en faisant sécher doucement l'hydrate aluminique. Elle est insoluble dans l'eau ; mais elle se dissout avec facilité dans les acides, quand elle n'a point été préalablement rougie au feu. Par la calcination, elle devient difficile à dissoudre, et même presque insoluble dans certains acides. La meilleure manière de la dissoudre ensuite con-

siste à la mettre en digestion avec de l'acide chlorhydrique concentré, auquel on a ajouté une très-petite quantité d'eau, ou à la faire chauffer avec de l'acide sulfurique étendu d'un peu d'eau.

Aucun acide libre, même l'*acide silicifluorhydrique*, ne produit de précipité dans les dissolutions des sels aluminiques.

Une dissolution de *potasse* détermine, dans les dissolutions neutres des sels aluminiques, un précipité volumineux d'hydrate d'alumine, qui se dissout complètement lorsqu'on ajoute de la potasse en excès. Une dissolution de chlorure ammonique fait naître un précipité d'hydrate aluminique dans une pareille dissolution.

L'*ammoniaque* produit, dans les dissolutions des sels aluminiques, un précipité volumineux d'hydrate aluminique, qui est insoluble dans un excès d'ammoniaque. La présence du chlorure ammonique n'empêche point la formation de ce précipité, non plus que celle des précipités produits par les réactifs suivans, ce qui ne permet pas qu'on confonde les sels aluminiques avec les sels magnésiques.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans les dissolutions des sels aluminiques, un précipité d'hydrate d'alumine aussi volumineux que celui qui résulte de l'ammoniaque, et qui est également insoluble ou presque insoluble dans un excès du réactif employé pour le faire naître. Si la dissolution était concentrée, il se produit, même dans les dissolutions aluminiques neutres, une effervescence qui est due à un dégagement de gaz acide carbonique. Cependant si l'on a employé un grand excès de carbonate potassique, on ne remarque pas d'effervescence, parce qu'il se produit alors du bicarbonate potassique.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* donne lieu au même effet; seulement l'effervescence due au dégagement du gaz acide carbonique est plus forte encore.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de la même manière. Le précipité est insoluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit, dans les dissolutions aluminiques neutres, un précipité volumineux de phosphate aluminique, qui, de même que les autres précipités, est soluble dans les acides et dans une dissolution de potasse, et qui, par ses

caractères extérieurs, a beaucoup de ressemblance avec l'hydrate d'alumine.

Les dissolutions d'*acide oxalique* et d'*oxalates neutres* ne déterminent pas de précipité dans les dissolutions aluminiques neutres.

Si l'on ajoute à une dissolution d'alumine de la *potasse* ou du *carbonate potassique*, et qu'on verse ensuite dans la liqueur assez d'*acide sulfurique* pour que ce dernier prédomine un peu, il se forme au bout de quelque temps des cristaux d'alun, pourvu que la dissolution aluminique ne soit pas trop étendue. Quand la liqueur est trop étendue, il faut préalablement la concentrer par l'évaporation, si l'on veut que des cristaux d'alun s'y forment par l'addition de la potasse et de l'acide sulfurique.

L'*ammoniaque* fait naître aussi des cristaux d'alun dans les dissolutions aluminiques, quand les circonstances sont les mêmes que pour la potasse.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* ne produit pas sur-le-champ de précipité dans les dissolutions des sels aluminiques; mais, au bout de quelque temps, on en voit paraître un abondant, qui reste long-temps en suspension.

La dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions aluminiques.

Le *sulfhydrate ammonique* fait naître, dans les dissolutions aluminiques neutres, un précipité d'hydrate d'alumine; du gaz sulfide hydrique est mis en liberté, et se dégage avec effervescence, quand les dissolutions sont très-concentrées. Ce précipité étant formé d'hydrate d'alumine pur, il est soluble dans une dissolution de potasse.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions aluminiques neutres; le gaz sulfide hydrique n'en fait point naître non plus dans les dissolutions d'alumine par la potasse.

Lorsqu'on fait rougir de l'alumine ou un sel aluminique avec un excès de carbonate potassique ou sodrique, l'alumine chasse l'acide carbonique du carbonate alcalin, et la masse fondue se dissout complètement dans l'eau.

Les sels aluminiques neutres solubles rougissent le papier de tournesol bleu.

Les sels aluminiques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir.

L'alumine forme, avec un très-grand nombre d'acides, par exemple avec l'acide phosphorique, l'acide arsénique, etc., des sels qui, à l'état neutre, sont insolubles dans l'eau. Ces sels, quand on ne les a point fait rougir au feu, se dissolvent très-facilement dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique, de même que dans une dissolution de potasse. Les dissolutions des phosphate, arséniate, etc., aluminiques dans les acides et dans une solution de potasse se comportant avec les réactifs de la même manière à peu près qu'une dissolution d'alumine pure, ces sels peuvent aisément être confondus avec l'alumine pure. Il faut donc, pour les distinguer de cette dernière, aller à la recherche des acides *qui peuvent être* combinés avec elle. On trouvera plus loin l'indication de la marche à suivre pour cela.

Le *chalumeau* fait très-bien reconnaître l'alumine, soit à l'état de pureté, soit même dans la plupart de ses combinaisons, surtout lorsque ces dernières ne jouissent pas d'une grande fusibilité. En effet, si l'on en fait rougir une petite quantité sur du charbon, à la flamme du chalumeau, et qu'ensuite on l'humecte avec une solution de nitrate cobaltique, on obtient, en chauffant de nouveau avec force, une belle couleur bleue, ce qui n'arrive pas quand on opère sur des corps qui ne contiennent point d'alumine. La belle couleur bleue ne paraît pure qu'à la lumière du jour : à la lumière artificielle, elle est d'un violet sale.

Les dissolutions des sels aluminiques se distinguent de celles des sels alcalins, en ce que l'ammoniaque y produit un précipité; de celles des sels barytiques, strontianiques et calciques solubles, en ce que l'ammoniaque ne fait pas naître de précipité dans ces dernières, mais que l'acide sulfurique en détermine un, au moins lorsque la dissolution calcique n'est point trop étendue, ce qui n'arrive pas avec les dissolutions aluminiques; enfin de celles des sels magnésiques, par la manière dont elles se comportent avec les dissolutions de potasse et de chlorure ammonique.

Dans une dissolution aluminique qui contient beaucoup de *substances organiques*, notamment de celles que l'action de la chaleur ne volatilise pas sans les décomposer, mais détruit au contraire,

en laissant une grande quantité de charbon, la présence de l'alumine ne peut souvent point être reconnue par les réactifs ordinaires, même lorsque le liquide n'a presque pas de couleur. L'ammoniaque et les dissolutions de carbonate potassique et de carbonate ammoniacal ne produisent pas de précipité d'alumine dans ces dissolutions, même lorsqu'on les y verse en très-grand excès. Il s'y forme difficilement aussi des cristaux d'alun, par l'addition de potasse et d'acide sulfurique. On ne parvient donc souvent à découvrir la présence de l'alumine, dans les dissolutions contenant beaucoup de substances organiques, qu'en évaporant la liqueur jusqu'à siccité, et faisant rougir le résidu, ce qui détruit les substances organiques. Après la calcination, on fait digérer le résidu avec un acide, par exemple avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique; puis, à l'aide des réactifs ordinaires, on recherche l'alumine dans la dissolution filtrée. Lorsque de l'alumine se trouve contenue dans des substances organiques solides ou en bouillie, il faut également détruire ces dernières, en faisant rougir le tout; ensuite on découvre la présence de l'alumine par les mêmes moyens.

10. GLUCINE, $\dddot{G}e$.

La glucine, à l'état de pureté, est blanche et insoluble dans l'eau. Elle se dissout dans les acides, moins aisément toutefois lorsqu'elle a été rougie au feu.

Les acides libres, même l'acide silicifluorhydrique, ne produiduisent pas de précipité dans les dissolutions gluciniques.

Une dissolution de *potasse* y fait naître, de même que dans les dissolutions aluminiques, un précipité volumineux d'hydrate glucinique, qui est complètement soluble dans un excès de potasse. Une dissolution de chlorure ammonique détermine un précipité d'hydrate de glucine dans cette dissolution.

L'*ammoniaque* donne lieu, dans les dissolutions gluciniques, à un précipité volumineux d'hydrate de glucine, qui est insoluble dans un excès du réactif. Une dissolution de chlorure ammonique n'empêche pas la formation de ce précipité, non plus que celle des précipités qui sont provoqués par les réactifs suivans.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit, dans les dissolutions gluciniques, un précipité volumineux de carbonate glucinique, qui se dissout dans un grand excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* agit de même que le carbonate potassique : seulement le carbonate glucinique précipité se dissout plus aisément dans le carbonate ammoniacal que dans le carbonate potassique. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, le carbonate glucinique s'en précipite.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître un volumineux précipité de phosphate glucinique dans les dissolutions gluciniques.

Les dissolutions d'*acide oxalique* et d'*oxalates* ne produisent pas de précipité dans les dissolutions gluciniques.

Quand on verse de la *potasse* dans une dissolution glucinique, et qu'on sursature un peu celle-ci d'acide sulfurique, il ne s'y forme pas de cristaux d'alun.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* ne produit pas sur-le-champ de précipité dans les dissolutions gluciniques; mais, au bout de quelque temps, la liqueur se prend en une gelée qui paraît bleue pour peu que la glucine contienne la moindre quantité de fer.

Le *cyanure ferrico-potassique* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions gluciniques.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans les dissolutions gluciniques neutres, un précipité d'hydrate de glucine, qui est soluble dans une dissolution de potasse.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne fait pas naître de précipité dans les dissolutions gluciniques.

Le papier bleu de tournesol est rougi par les dissolutions gluciniques neutres.

Les sels gluciniques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir au feu.

La glucine forme, avec un très-grand nombre d'acides, des sels qui, à l'état neutre, sont insolubles dans l'eau : ces sels sont souvent, comme les sels aluminiques correspondans, difficiles à distinguer de la glucine pure.

La glucine et la plupart de ses combinaisons, exposées à la flamme du *chalumeau*, après avoir été humectées avec de la dissolution de nitrate cobaltique, se colorent, non en bleu, mais en gris foncé ou en noir.

Les dissolutions gluciniques se distinguent de celles des sels alcalins, comme aussi de celles des sels barytiques, strontianiques, calciques et magnésiques, par les mêmes caractères qui établissent la distinction entre celles-ci et les dissolutions aluminiques. On les distingue de ces dernières par la manière dont elles se comportent avec les dissolutions des carbonates alcalins, notamment avec celle du carbonate ammoniacal, par leur réaction avec la potasse et l'acide sulfurique, enfin, quand elles sont à l'état solide, par la manière dont elles se comportent au chalumeau avec la dissolution de nitrate cobaltique.

Un phénomène caractéristique pour les sels gluciniques consiste, d'après Berzelius, en ce que quand on en mêle la dissolution chaude avec une dissolution également chaude de fluorure potassique, jusqu'à ce qu'un précipité commence à se manifester, et qu'alors on laisse refroidir le mélange, un sel double peu soluble cristallise en petits cristaux écailleux.

Quand une dissolution glucinique contient beaucoup de *substances organiques* non volatiles, on ne peut pas plus y reconnaître l'existence de la glucine, à l'aide des réactifs ordinaires, qu'il n'est possible, en pareille circonstance, de constater celle de l'alumine. Il faut également alors évaporer la liqueur jusqu'à siccité, faire rougir le résidu, puis le traiter par l'acide chlorhydrique, et rechercher la glucine dans la dissolution acide.

11. THORINE, Th.

La thorine étant extrêmement rare, je n'ai point eu occasion de l'étudier ni d'examiner la manière dont elle se comporte avec les réactifs. Ce que je vais dire à son égard est tiré du mémoire de Berzelius sur cette substance.

La thorine pure est incolore. Après avoir été rougie au feu, elle ne se dissout dans aucun acide, si ce n'est dans l'acide sulfurique concentré auquel on a ajouté un poids d'eau égal au sien; encore la dissolution ne s'effectue-t-elle qu'avec le secours de la cha-

leur. On a beau chauffer la thorine jusqu'au rouge avec des alcalis purs ou des carbonates alcalins, ce traitement ne la rend point soluble dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique, comme le deviennent presque tous les autres oxydes qui sont insolubles dans les acides après avoir été rougis; les acides ne s'emparent que des substances étrangères avec lesquelles elle peut être mêlée, et qu'ils ne sauraient enlever tant qu'on ne l'a pas fait rougir avec de l'alcali. L'hydrate de thorine, au contraire, se dissout très-aisément dans les acides, quand il est humide; après qu'il a été desséché, sa dissolution s'opère plus difficilement et avec lenteur.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions thoriniques, un précipité gélatineux d'hydrate de thorine, qui ne tarde cependant pas à se rassembler au fond du vase, et qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Les dissolutions de *carbonate potassique* et de *carbonate ammoniacal* déterminent, dans les dissolutions thoriniques, un précipité qui est soluble dans un excès du réactif. La solution s'opère assez aisément lorsque la dissolution du carbonate est concentrée, et difficilement, au contraire, quand celle-ci est trop étendue.

Une dissolution de *phosphate sodique* forme, dans les dissolutions thoriniques, un précipité blanc et floconneux de phosphate thorinique, qui est insoluble dans un excès d'acide phosphorique.

Une dissolution d'*acide oxalique* en produit un d'oxalate thorinique, qui est blanc, pesant, insoluble dans un excès d'acide oxalique, et qui n'est non plus qu'extrêmement peu soluble dans d'autres acides libres et étendus.

Une dissolution de *sulfate potassique* trouble les dissolutions thoriniques, lentement à la vérité, mais précipite la thorine en totalité, à l'état de sulfate thorinico-potassique, lorsque la dissolution du sulfate est concentrée et mise en excès.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans une dissolution thorinique neutre, un précipité blanc et pesant de cyanure ferroso-thorinique, qui est soluble dans les acides.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne fait pas naître de précipité dans les dissolutions thoriniques.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine dans les dissolutions thoriniques neutres un précipité d'hydrate de thorine.

Le *sulfide hydrique*, liquide ou gazeux, ne précipite pas les dissolutions thoriniques.

Les sels thoriniques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir au feu. Les dissolutions de plusieurs d'entre eux, par exemple celle du sulfate, sont précipitées par l'ébullition; cependant cette réaction n'a point lieu quand il se trouve des bases avec lesquelles la thorine forme des sels doubles.

Les dissolutions thoriniques se distinguent des dissolutions alcalines, barytiques, strontianiques et calciques, parce que l'ammoniaque en précipite la terre; des dissolutions magnésiques, par la manière dont elles se comportent avec l'ammoniaque et le chlorure ammonique; enfin des dissolutions aluminiques et gluciniques, parce que la dissolution de potasse y fait naître un précipité qui n'est point soluble dans un excès du réactif.

12. YTTRIA, Ÿ.

L'yttria pure, à l'état d'hydrate, est blanche, et devient d'un jaunâtre sale quand on la fait rougir au feu. Elle se dissout aisément dans les acides.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions yttriques, un volumineux précipité blanc d'hydrate d'yttria, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans les dissolutions yttriques, un volumineux précipité blanc de carbonate yttrique, qui se dissout un peu dans un grand excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* y produit un volumineux précipité blanc de carbonate yttrique, qui se dissout en entier dans un très-grand excès du réactif.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de la même manière. Il faut cependant une bien plus grande quantité de ce réactif pour dissoudre l'yttria, que pour opérer la dissolution de la glucine. Quand l'yttria contient de l'oxyde ferrique et de

l'oxyde cérique, elle est très-peu soluble dans une dissolution de carbonate ammoniacal.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître, dans les dissolutions des sels yttriques neutres, un précipité blanc de phosphate yttrique, qui est soluble dans l'acide chlorhydrique, et qui se précipite de cette dissolution quand on la fait bouillir.

Une dissolution d'*acide oxalique* produit, même dans les dissolutions yttriques un peu acides, un volumineux précipité blanc d'oxalate yttrique, qui est soluble dans l'acide chlorhydrique.

Une dissolution de *sulfate potassique* détermine, au bout de quelque temps, dans les dissolutions yttriques, un précipité de sulfate yttrico-potassique peu soluble, qui se dissout complétement quand on ajoute beaucoup d'eau, mais dont la dissolution s'opère avec lenteur, même quand celle-ci tient du sulfate potassique en solution.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc de cyanure ferroso-yttrique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne fait pas naître de précipité.

Le *sulfhydrate ammonique* donne lieu à un précipité d'hydrate d'yttria dans les dissolutions yttriques neutres.

Le *sulfide hydrique*, dissous dans l'eau ou à l'état gazeux, ne produit pas de précipité dans les dissolutions yttriques.

Les dissolutions des sels yttriques neutres rougissent le papier de tournesol bleu.

Les sels yttriques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir au feu.

Les sels yttriques insolubles dans l'eau sont souvent un peu difficiles à distinguer de l'yttria.

L'yttria, comme la glucine, de même que laquelle elle se comporte sous ce rapport, n'est pas facile à distinguer, au *chalumeau*, des terres qui lui ressemblent.

Les dissolutions yttriques se distinguent des dissolutions alcalines, barytiques, strontianiques, calciques et magnésiques, par les mêmes caractères qui établissent la différence entre celles-ci et les dissolutions aluminiques Elles se distinguent de ces dernières et des dissolutions gluciniques, en ce qu'elles donnent, par la dis-

solution de potasse, un précipité qui est insoluble dans un excès du réactif, et des dissolutions thoriniques, en ce que celles-ci forment avec le sulfate potassique un sel double, insoluble dans une dissolution saturée de sulfate potassique.

La présence de *substances organiques* non volatiles s'oppose à ce que l'yttria soit précipitée de ses dissolutions par les alcalis.

18. OXYDES DU CÉRIUM.

1° Oxyde céreux, Ce.

A l'état de pureté et d'hydrate, l'oxyde céreux est blanc; mais, à l'air, il devient jaunâtre, en absorbant de l'oxygène. Lorsqu'on le fait rougir au contact de l'air, il acquiert une couleur rouge briquetée, parce qu'il se convertit en oxyde cérique. Il se dissout aisément dans les acides. L'acide chlorhydrique, à chaud, le dissout presque toujours, avec un faible dégagement de chlore; cependant ce n'est point là une propriété de l'oxyde céreux, mais bien de l'oxyde cérique, dont il y a toujours une certaine quantité dans l'oxyde céreux, à cause de la facilité avec laquelle ce dernier absorbe l'oxygène de l'air quand il est humide.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions céreuses, un volumineux précipité blanc d'hydrate céreux, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine un volumineux précipité blanc de carbonate céreux, qui est fort peu soluble dans un excès du réactif.

Les dissolutions de *bicarbonate potassique* et de *carbonate ammoniacal* se comportent de même.

Une dissolution de *phosphate sodique* donne un précipité blanc de phosphate céreux dans les dissolutions céreuses neutres.

Une dissolution d'*acide oxalique* produit sur-le-champ, même dans les dissolutions céreuses acides, quand elles ne contiennent pas trop d'acide libre, un précipité blanc d'oxalate céreux, qui est soluble dans un grand excès d'acide chlorhydrique.

Une dissolution de *sulfate potassique*, versée dans des dissolutions céreuses qui ne soient pas trop étendues, opère, sinon sur-le-

champ, du moins au bout de quelque temps, un précipité cristallin de sulfate céroso-potassique, qui est très-peu soluble dans l'eau, et insoluble dans une solution de sulfate potassique.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc de cyanure ferroso-céreux dans les dissolutions céreuses.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* n'y détermine pas de précipité.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans les dissolutions céreuses neutres, un précipité blanc d'oxyde céreux. Pour peu qu'il y ait de fer ou de cobalt, le précipité est noir.

Le *sulfide hydrique*, dissous dans l'eau ou à l'état de gaz, ne fait pas naître de précipité dans les dissolutions céreuses.

Les dissolutions céreuses neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels céreux solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir; il faut excepter seulement le sulfate céroso-potassique.

On éprouve quelque difficulté à constater la présence de l'oxyde céreux dans les combinaisons céreuses non susceptibles d'être dissoutes par l'eau. Le mieux est de dissoudre ces combinaisons dans un acide, et, en plongeant dans la liqueur une croûte cristalline de sulfate potassique, de provoquer la formation d'un sulfate céroso-potassique, qui est insoluble dans une solution de sulfate potassique.

Au *chalumeau*, l'oxyde céreux se convertit en oxyde cérique. Le borax et le sel de phosphore dissolvent celui-ci dans la flamme extérieure, et en font un verre rouge, dont la couleur s'affaiblit par le refroidissement, de manière à finir souvent par disparaître tout-à-fait. Cette couleur se perd entièrement dans la flamme intérieure.

Les dissolutions céreuses se distinguent des dissolutions alcalines, barytiques, strontianiques, calciques et magnésiques, à l'aide des mêmes caractères qui établissent la différence entre celles-ci et les dissolutions aluminiques. L'oxyde céreux diffère de l'alumine et de la glucine par son insolubilité dans un excès de potasse. Il ne diffère de la thorine que parce que celle-ci ne prend pas la couleur rouge briquetée de l'oxyde cérique quand on la fait rougir, et parce que, ni avec le borax, ni avec le sel de phosphore, elle ne donne, au chalumeau, un verre coloré, soit avant, soit après le

refroidissement, pourvu qu'on ait eu soin de la débarrasser complètement d'oxyde ferrique. Enfin il diffère de l'yttria par le même caractère, et par la manière dont les dissolutions se comportent avec la solution de sulfate potassique.

Les alcalis ne précipitent pas l'oxyde céreux d'une dissolution céreuse qui contient des *substances organiques* non volatiles.

2° Oxyde cérique, $\dddot{\mathrm{C}}\mathrm{e}$.

L'oxyde cérique est d'un rouge briqueté et pulvérulent. A chaud, il se dissout dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement de gaz chlore; la dissolution contient alors du chlorure céreux, et se comporte, par conséquent, avec les réactifs, de la même manière que les dissolutions céreuses. Lors même que l'oxyde cérique a été dissous par l'ébullition dans de l'acide sulfurique étendu, cette dissolution se comporte avec les réactifs de même que les dissolutions céreuses. Cependant les précipités blancs d'oxyde céreux ont quelquefois alors une teinte jaunâtre, provenant d'une certaine quantité d'oxyde cérique qu'ils contiennent.

14. zircone, $\dddot{\mathrm{Z}}\mathrm{r}$.

L'hydrate zirconique forme, de même que l'hydrate aluminique, une masse faiblement jaunâtre et comme cornée, qui, à l'état humide, se dissout très-aisément dans les acides, par exemple dans l'acide chlorhydrique, surtout lorsqu'on la chauffe avec ce réactif. A l'état sec, il est moins soluble dans les acides. Si on le calcine, lorsqu'il commence à rougir, on aperçoit un dégagement de lumière, et, après la calcination, il reste de la zircone blanche. Sous cette forme, presque tous les acides refusent de la dissoudre. Cependant, après avoir été bouillie pendant long-temps avec de l'acide sulfurique, elle devient soluble dans l'eau bouillante. Elle est infusible et très-dure.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions des sels zirconiques, de même que dans celles des sels aluminiques, un précipité volumineux d'hydrate zirconique, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans les dissolutions zirconiques, un précipité volumineux de carbonate zirconique, qui est un peu soluble dans un grand excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* se comporte de la même manière; cependant elle dissout un peu plus de zircone.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* agit de même; un excès du réactif redissout également le précipité avec un peu plus de facilité que ne le fait la dissolution de carbonate potassique.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit un précipité volumineux de phosphate zirconique dans les dissolutions zirconiques.

Une dissolution d'*acide oxalique* donne un précipité volumineux d'oxalate zirconique, qui n'est soluble que dans un grand excès d'acide chlorhydrique.

Une dissolution concentrée de *sulfate potassique* détermine, au bout de quelque temps, un précipité blanc de sulfate zirconico-potassique, qui se dissout dans une grande quantité d'acide chlorhydrique. Le précipité, quand il s'est formé à chaud, est presque insoluble dans l'eau et dans les acides.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne fait pas naître de précipité.

Le *sulfhydrate ammonique* produit un volumineux précipité d'hydrate de zircone. Une quantité extrêmement faible d'oxyde ferrique, mêlée avec la zircone, suffit pour rendre ce précipité gris ou noir.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne détermine pas de précipité.

Les dissolutions zirconiques neutres rougissent le papier de tournesol bleu.

Les sels zirconiques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir.

Celles des combinaisons de la zircone avec les acides que l'on ne peut point dissoudre dans l'eau sont, dans certains cas, difficiles à distinguer de la zircone pure.

Il n'est pas possible de bien distinguer, au moyen du *chalumeau*,

la zircone des substances qui lui ressemblent. A la flamme du chalumeau, elle brille d'un éclat éblouissant.

Les dissolutions zirconiques se distinguent des dissolutions alcalines, barytiques, strontianiques, calciques et magnésiques, par les mêmes caractères qui établissent la différence entre celles-ci et les dissolutions aluminiques. On distingue la zircone de l'alumine et de la glucine par son insolubilité dans un excès de potasse; de la thorine et de l'yttria, parce que la dissolution de zircone, quand on y verse à chaud une solution de sulfate potassique, donne un précipité qui est presque insoluble dans l'eau et même dans les acides, tandis que ceux qui sont fournis par la thorine et l'yttria peuvent se dissoudre dans une grande quantité d'eau. La zircone diffère encore de l'yttria en ce qu'après avoir été rougie au feu, elle est insoluble dans les acides, l'acide sulfurique excepté, tandis que l'yttria, traitée de la même manière, se dissout assez facilement dans l'acide chlorhydrique. Enfin on la distingue de l'oxyde céreux parce que, lorsqu'on la fait rougir au feu, elle ne prend pas la couleur briquetée de l'oxyde cérique, et parce que, traitée au chalumeau, soit avec le borax, soit avec le sel de phosphore, elle donne un verre qui n'est coloré ni avant ni après le refroidissement, pourvu qu'on ait commencé par la purger complètement de fer.

La présence de *matières organiques* non volatiles s'oppose à ce que la zircone soit précipitée par les alcalis de ses dissolutions.

15. OXYDES DU MANGANÈSE.

1° Oxyde manganeux, $\dot{M}n$.

L'oxyde manganeux se présente rarement à l'état de pureté dans les recherches analytiques. Il est alors pulvérulent et d'un gris-vert. Exposé à l'air, il absorbe peu à peu de l'oxygène, quand on ne le tient pas à une température trop élevée, et brunit, ce qui n'arrive pas quand on a employé une forte chaleur pour le préparer. Lorsqu'il est exempt d'oxyde manganique, il se dissout dans l'acide chlorhydrique, sans que la liqueur exhale l'odeur du chlore quand on la chauffe. L'hydrate manganeux est blanc; mais il absorbe très-rapidement l'oxygène de l'air, ce qui lui fait prendre une teinte

brune. Ses sels sont blancs; cependant ils ont ordinairement une faible teinte rougeâtre. Une fois à l'état salin, et même alors étant dissous, l'oxyde manganeux ne se convertit point en oxyde manganique par le contact de l'air atmosphérique.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions manganeuses, un précipité blanc d'hydrate manganeux qui, exposé à l'air, devient très-promptement jaunâtre, par l'effet de l'oxygène qu'il absorbe, brunit, et enfin noircit, ce qui arrive principalement sur les points par lesquels il se trouve en contact avec l'air atmosphérique. Si, dans une dissolution manganeuse, on verse une dissolution de chlorure ammonique, puis une solution de potasse, il se forme également un précipité blanc, mais qui n'est point si abondant, et qui ne brunit pas non plus si facilement par l'action de l'air.

L'ammoniaque produit, dans les dissolutions manganeuses neutres, un précipité blanc d'hydrate manganeux, qui, en très peu de temps, brunit beaucoup à l'air, et qui finit par devenir noir dans tous les points où il se trouve en contact avec ce dernier. Si l'on a commencé par verser une dissolution de chlorure ammonique dans la dissolution manganeuse, l'ammoniaque ne fait point naître de précipité. Une dissolution de chlorure ammonique dissout également avec facilité le précipité que l'ammoniaque a déterminé dans les dissolutions manganeuses. Mais une semblable dissolution claire et limpide, qu'on laisse exposée à l'air, y devient brune, et dépose de l'oxyde manganique brun-noirâtre et insoluble. Ce phénomène a lieu d'abord à la surface de la liqueur, et là l'oxyde, qui s'est séparé, s'attache aux parois du vase. Lorsqu'on a produit un précipité dans une dissolution manganeuse, en y versant de l'ammoniaque, et qu'on a laissé le tout exposé à l'air pendant long-temps, jusqu'à ce que le précipité soit devenu brun, une dissolution de chlorure ammonique dissout l'oxyde manganeux qui peut encore exister, mais n'attaque point l'oxyde manganique brun-noirâtre qui s'est formé.

Une dissolution de *carbonate potassique* occasione, dans les dissolutions manganeuses, un précipité blanc de carbonate manganeux, qui ne change point de couleur par son exposition à l'air, et qui n'est que peu soluble dans une dissolution de chlorure ammonique.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit un précipité blanc dans les dissolutions manganeuses. Ce précipité ne se forme qu'au bout d'un certain laps de temps, lorsque les dissolutions sont étendues. Si une dissolution manganeuse contient du chlorure ammonique, le carbonate potassique n'y fait pas naître de précipité sur-le-champ, mais bien au bout de quelque temps.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* détermine, dans les dissolutions manganeuses, un précipité blanc de carbonate manganeux, qui ne change pas de couleur à l'air, et dont il ne se dissout pas beaucoup dans une dissolution de chlorure ammonique.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit, dans les dissolutions manganeuses, un précipité blanc de phosphate manganeux, qui ne change point à l'air.

Une dissolution d'*acide oxalique* détermine, au bout de quelque temps, dans les dissolutions manganeuses neutres, un dépôt cristallin blanc d'oxalate manganeux, qui ne se dissout point dans de l'acide oxalique libre. Ce dépôt d'oxalate manganeux cristallin se forme même quand on verse une dissolution d'acide oxalique dans une dissolution concentrée de sulfate manganeux. Mais les cristaux ne se produisent pas dans les dissolutions manganeuses étendues. Ils se dissolvent aussi dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique. Les dissolutions des *oxalates* donnent lieu au même dépôt cristallin d'oxalate manganeux dans les dissolutions manganeuses. Si l'on verse une dissolution d'acide oxalique ou d'un oxalate dans une dissolution manganeuse étendue, et qu'on n'obtienne point ainsi de précipité, celui-ci se produit par une addition d'ammoniaque. Cependant si la dissolution manganeuse contient du chlorure ammonique, ou si elle est acide, ou enfin si l'on y a versé une quantité considérable d'acide oxalique ou d'oxalate, l'ammoniaque ne donne point naissance à un précipité; mais alors, quand la liqueur reste exposée à l'air, il se forme de l'oxyde manganique brun-noir et insoluble.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions manganeuses, un précipité blanc, qui a une teinte rougeâtre, et qui est soluble dans les acides libres.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* y détermine un précipité brun, qui ne se dissout pas dans les acides libres.

L'*infusion de noix de galle* ne produit pas de précipité dans les dissolutions manganeuses neutres.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine, dans les dissolutions manganeuses neutres, un précipité couleur de chair tirant sur le jaunâtre, qui est du sulfure manganeux. Pour bien juger de la couleur du précipité, quand il est peu abondant, il ne faut l'examiner qu'après qu'il s'est entièrement rassemblé au fond du vase, parce que sa teinte ne paraît pas pure tant qu'il est suspendu dans la liqueur, que le réactif ajouté en excès colore en jaunâtre, surtout quand ce réactif est lui-même fortement coloré en jaune, à cause de la grande quantité de soufre qu'il tient en dissolution. Le précipité est insoluble dans un excès de sulfhydrate ammonique. Quand le précipité couleur de chair, de sulfure manganeux, entre en contact avec l'air, ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on le réunit sur un filtre, il s'oxyde bientôt à la surface, et devient brun-noir en peu de temps. Il suffit de très-petites traces de fer dans le sel manganeux pour que le précipité produit par le sulfhydrate ammonique paraisse gris, et même noir.

Le *sulfide hydrique*, dissous dans l'eau, ou gazeux, ne produit pas de précipité de sulfure manganeux dans les dissolutions manganeuses neutres, lorsque l'acide qu'elles contiennent n'est pas du nombre des très-faibles. Mais, après l'addition du sulfide hydrique dissous dans l'eau, un précipité pâle et couleur de chair, de sulfure manganeux, se forme dès qu'on ajoute de l'ammoniaque.

La dissolution de sulfide hydrique ne produit pas d'abord de précipité dans une dissolution d'acétate manganeux neutre; mais, au bout de quelque temps, il se sépare un peu de sulfure manganeux. Cependant si l'on ajoute de l'acide acétique libre à la liqueur, il ne se précipite point de sulfure de manganèse.

Parmi les sels manganeux solubles dans l'eau, qui ne contiennent pas d'acides organiques, il n'y a que le sulfate qu'on puisse rougir au feu, avec le contact de l'air, sans qu'il se décompose; mais celui-là même ne se dissout plus complètement dans l'eau après qu'il a subi une trop forte calcination.

Les dissolutions des sels manganeux neutres n'altèrent point le papier de tournesol bleu.

Les combinaisons de l'oxyde manganeux avec des acides qui, à

l'état neutre, ne se dissolvent point dans l'eau, sont solubles dans les acides libres, par exemple dans l'acide sulfurique étendu ou dans l'acide chlorhydrique. On reconnaît la présence de l'oxyde manganeux dans ces dissolutions, en neutralisant l'acide libre par le moyen de l'ammoniaque, et principalement par le sulfhydrate ammonique, qui donne lieu au précipité caractéristique de sulfure manganeux couleur de chair jaunâtre. Le sel manganeux insoluble dans l'eau est ordinairement précipité par l'ammoniaque avec la couleur blanche qui lui est propre, mais qui devient couleur de chair par l'addition du sulfhydrate ammonique. Lorsque l'oxyde manganeux est combiné avec un acide que le sulfhydrate ammonique précipite sous la forme de sulfure métallique, par exemple avec de l'acide arsénique, il faut ajouter un excès de sulfhydrate ammonique, dans lequel ce dernier se dissout à l'état de sulfure métallique, tandis que le sulfure de manganèse reste sans se dissoudre.

Les sels manganeux sont très-remarquables par la manière dont ils se comportent au *chalumeau*. Quand on les expose à la flamme extérieure sur un charbon, avec du borax ou du sel de phosphore, ils se dissolvent en prenant une couleur améthyste, qui disparaît complètement dans la flamme intérieure, et reparaît dans l'extérieure. Les plus petites quantités d'un sel manganeux se reconnaissent au chalumeau, en les faisant fondre avec de la soude sur une feuille de platine; la masse fondue prend ainsi une teinte verte.

Les dissolutions des sels manganeux se distinguent tellement par leur manière de se comporter envers le sulfhydrate ammonique, qu'il n'est pas possible de les confondre avec celles des sels alcalins et terreux.

Les *substances organiques* non volatiles, par exemple l'acide tartrique, peuvent s'opposer à ce que l'oxyde manganeux soit précipité de ses dissolutions. Quand une dissolution manganeuse contient beaucoup de substances organiques, le mieux est de précipiter l'oxyde par le sulfhydrate ammonique, et d'essayer au chalumeau le sulfure de manganèse ainsi obtenu. Si l'oxyde manganeux se trouve contenu dans une substance organique solide ou en bouillie, il suffit d'incinérer un peu de cette dernière sur une feuille de

platine, à la flamme du chalumeau, et de fondre le résidu avec de la soude sur une feuille du même métal.

2° Oxyde manganique, $\dddot{Mn}$.

L'oxyde manganique pur a une couleur noire, ou, quand il est extrêmement divisé, une teinte brune; sa poudre, lorsqu'elle n'est pas très-fine, est noire. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, en produisant une liqueur d'un brun foncé, qui, même à froid, exhale l'odeur du chlore, parce qu'il y a continuellement du chlorure manganique qui se réduit à l'état de chlorure manganeux. Quand on fait bouillir l'oxyde manganique avec de l'acide chlorhydrique, la formation du chlorure manganeux s'opère d'une manière rapide; la liqueur perd alors sa teinte foncée, pendant qu'une forte odeur de chlore se dégage; la dissolution bouillie se comporte ensuite avec les réactifs comme le ferait une dissolution manganeuse. Si l'on fait digérer l'oxyde manganique avec de l'acide sulfurique un peu étendu, il s'y dissout, en produisant une liqueur violette, qui, soumise à l'ébullition, se décompose en dégageant du gaz oxygène, mais moins vite que ne le fait celle dans l'acide chlorhydrique; toutefois la décomposition s'opère facilement lorsqu'on chauffe la dissolution et qu'on y ajoute des substances organiques non volatiles, par exemple du sucre. L'oxyde manganique se dissout très-peu dans l'acide nitrique. Cependant la dissolution a lieu rapidement, avec dégagement de gaz acide carbonique, lorsqu'on ajoute du sucre ou d'autres substances organiques; la liqueur obtenue est incolore, et contient de l'oxyde manganeux.

L'hydrate manganique qu'on trouve dans la nature ressemble au suroxyde de manganèse, et peut être confondu avec lui dans le commerce, parce que, comme lui, il a une couleur noire quand il se présente sous la forme cristalline, et qu'il a besoin d'être réduit en poudre extrêmement fine pour paraître brun, comme celui qu'on obtient par précipitation. Cependant il se distingue du suroxyde, parce qu'il donne un trait brun sur la porcelaine non vernie, tandis que ce dernier en donne un noir, et parce qu'il dégage des vapeurs d'eau quand on le chauffe dans un petit tube de verre soudé à l'une de ses extrémités.

Au *chalumeau*, l'oxyde manganique et ses combinaisons se comportent comme l'oxyde et les sels manganeux.

Une dissolution de *potasse* produit un volumineux précipité brun dans la dissolution chlorhydrique de l'oxyde manganique. La présence du chlorure ammonique n'empêche ni ce réactif, ni les suivans, de faire naître ce précipité.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine un volumineux précipité brun d'hydrate manganique dans la dissolution chlorhydrique de l'oxyde manganique.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit le même effet.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître un précipité brun de phosphate manganique dans la dissolution chlorhydrique de l'oxyde manganique, quand on a neutralisé aussi exactement que possible cette dernière par l'ammoniaque. Ce précipité est d'une couleur plus claire, et beaucoup plus volumineux encore, que ceux qu'on obtient à l'aide des réactifs précédens.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne produit pas de précipité dans la dissolution manganique; cependant la liqueur se décolore au bout d'un certain laps de temps.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* détermine un précipité gris-verdâtre.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* donne un précipité brun dans cette dissolution, de même que dans les dissolutions manganeuses.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans une dissolution manganique qui a été saturée avec de l'ammoniaque, le même précipité couleur de chair, de sulfure de manganèse, que dans les dissolutions manganeuses. Si l'on a sursaturé la dissolution manganique avec de l'ammoniaque, et qu'on ait ainsi précipité l'oxyde manganique sous la forme d'une poudre brune foncée, celle-ci, quand on ajoute du sulfhydrate ammonique, devient couleur de chair, et se convertit en sulfure de manganèse.

Le *sulfide hydrique*, à l'état liquide ou gazeux, détermine, dans les dissolutions manganiques, un précipité blanc laiteux, qui est

dû à du soufre mis en liberté, tandis que l'oxyde manganique se réduit et passe à l'état d'oxyde manganeux.

3° Oxyde mangano-manganique.

Une combinaison d'oxyde manganeux et d'oxyde manganique ($\dot{M}n + \dot{M}n$) se forme lorsqu'on fait rougir avec force, au contact de l'air, du carbonate manganeux, de l'oxyde manganique, ou du suroxyde de manganèse. On rencontre aussi cette combinaison dans la nature. Elle a une couleur rouge-brun. A l'air, elle ne s'altère point. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide nitrique concentré, elle se convertit en oxyde manganeux, que l'acide dissout, et en oxyde manganique, qui reste sans se dissoudre.

4° Suroxyde de manganèse, $\dot{M}n$.

Le suroxyde de manganèse est noir, et ses cristaux laissent une marque d'un noir pur sur la porcelaine non vernie. Quand on le fait rougir au feu, il brunit, en dégageant du gaz oxygène, et se convertit en oxyde mangano-manganique; cependant il faut pour cela une assez forte chaleur, si la calcination s'opère à l'abri du contact de l'air. Le suroxyde pur ne donne point d'eau quand on le fait chauffer dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités; si l'on voit paraître des vapeurs aqueuses, c'est une preuve qu'il contenait de l'hydrate manganique, ce qui arrive fort souvent. Le suroxyde de manganèse se dissout dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement de chlore gazeux, et en donnant une liqueur brune, qui contient du chlorure manganique. Cette conversion a lieu plus rapidement lorsqu'on ajoute certaines substances organiques, de celles surtout qui ne sont pas volatiles, comme, par exemple, du sucre; cependant, si l'on met trop de ce dernier, la dissolution prend une couleur brune. Le suroxyde de manganèse se dissout dans l'acide sulfurique, à la faveur de l'ébullition, en dégageant du gaz oxygène, et produisant une liqueur violette, qui contient de l'oxyde manganique. L'acide sulfurique étendu et l'acide nitrique en dissolvent très-peu, même par l'ébullition. L'addition du sucre ou d'autres substances organiques favorise beaucoup la dissolution, qui s'opère alors avec dégagement de gaz acide carbonique; cependant la réaction de l'acide sulfu-

rique sur les matières organiques fait que souvent la liqueur prend une couleur noire. Cette liqueur contient de l'oxyde manganeux. Les acides organiques, par exemple l'acide tartrique, dissolvent le suroxyde de manganèse, en donnant lieu à un dégagement d'acide carbonique; la dissolution contient également de l'oxyde manganeux. La présence de substances organiques favorise sa dissolution; alors cependant il se convertit en oxyde manganeux, sans qu'il se dégage de gaz chlore ni de gaz oxygène, mais avec dégagement de gaz acide carbonique.

16. OXYDE ZINCIQUE, Żn.

A l'état de pureté, l'oxyde zincique est blanc. Lorsqu'on le chauffe, il se colore en jaune citrin, mais il redevient blanc en se refroidissant. Quelquefois cependant l'oxyde zincique pur a une teinte jaune pâle après le refroidissement, surtout lorsqu'il a été calciné avec beaucoup de force; dans beaucoup de cas, au contraire, cette couleur jaunâtre vient de l'oxyde ferrique qui se trouve mêlé avec lui. Il n'est point volatil à la chaleur, et se dissout aisément dans les acides, même après avoir été fortement rougi au feu. Ses sels sont absolument incolores.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions zinciques, un précipité blanc et gélatineux d'hydrate zincique, qui se redissout dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans les dissolutions zinciques, un précipité blanc de sous-carbonate zincique, qui ne disparaît pas, quelque excès de réactif qu'on ajoute, et qui se dissout, au contraire, dans une dissolution de potasse et d'ammoniaque. Si la dissolution contient beaucoup de chlorure ammonique, la dissolution de carbonate potassique ne produit point de précipité à froid; mais, après une longue ébullition, il s'en forme un, parce que le sel ammonique se décompose facilement à chaud.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit un précipité blanc, avec dégagement d'acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* donne lieu à un précipité blanc, qui se dissout dans un excès du réactif.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître, dans les dissolutions zinciques neutres, un précipité blanc de phosphate zincique, qui se dissout dans les acides, de même que dans la potasse et l'ammoniaque.

Une dissolution d'*acide oxalique* produit, dans les dissolutions zinciques neutres, un précipité blanc d'oxalate zincique, qui augmente par le repos. A la vérité, ce réactif ne détermine pas sur-le-champ de précipité dans les dissolutions très-étendues, mais un trouble s'y fait apercevoir au bout de quelque temps. Une dissolution de bioxalate potassique donne également lieu à un précipité. Le précipité produit par l'acide oxalique dans les dissolutions zinciques est soluble dans la potasse et l'ammoniaque, de même que dans l'acide chlorhydrique et autres acides. La présence du chlorure ammonique n'oppose pas un grand obstacle à sa manifestation.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions zinciques, un précipité gélatineux blanc, qui ne se dissout point dans l'acide chlorhydrique libre. Si la dissolution est acide, le précipité prend une teinte bleuâtre, qui tient à la décomposition de l'excès du réactif; fréquemment aussi, il se colore fortement en bleu lorsqu'on le chauffe.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* détermine, dans les dissolutions zinciques, un précipité jaune-rouge, qui est soluble dans l'acide chlorhydrique libre.

L'*infusion de noix de galle* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions zinciques neutres. Si la dissolution contient des traces d'oxyde ferrique, l'infusion de noix de galle lui fait prendre en même temps une teinte de bleu noirâtre. Si elle contient des traces d'oxyde ferreux, comme il arrive souvent lorsqu'on opère sur des sels zinciques cristallisés, l'infusion de noix de galle ne produit pas sur-le-champ de précipité; mais, au bout d'un laps de temps assez court, il se forme un trouble bleu-noirâtre, sous l'influence de l'air.

Le *sulfhydrate ammonique* fait naître, dans les dissolutions zinciques neutres, un précipité blanc de sulfure zincique, qui est in-

soluble tant dans un excès du réactif que dans les dissolutions des alcalis purs et des carbonates alcalins. Pour peu que la dissolution contienne la moindre trace d'oxyde ferrique ou d'oxyde ferreux, la couleur du précipité est grisâtre, et, si la quantité de fer est un peu plus considérable, ce précipité a une teinte noire.

Le *sulfide hydrique* gazeux produit un précipité blanc de sulfure zincique dans les dissolutions zinciques neutres; cependant le réactif ne précipite pas la totalité de l'oxyde zincique à l'état de sulfure. Ce réactif ne produit pas de précipité dans les dissolutions zinciques acides, surtout lorsque l'acide employé n'appartient point à la classe des faibles. Le sulfide hydrique dissous dans l'eau précipite complètement l'oxyde zincique, à l'état de sulfure zincique, non-seulement d'une dissolution zincique neutre, mais encore de celle à laquelle on a ajouté une grande quantité d'acide acétique. Si, au contraire, la dissolution ne contient qu'une petite quantité d'un acide inorganique fort, la séparation de l'oxyde, à l'état de sulfure zincique, n'a pas lieu d'une manière complète.

Tous les sels zinciques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air, et ils ne sont plus ensuite susceptibles de se dissoudre dans l'eau. Cependant le sulfate zincique n'éprouve qu'une décomposition partielle, même lorsqu'on le fait rougir très-fortement. Quand on calcine de l'oxyde zincique ou un sel zincique avec un excès de carbonate potassique ou sodique, l'eau par laquelle on traite ensuite la masse fondue ne dissout pas la moindre trace d'oxyde zincique.

Les dissolutions des sels zinciques neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels zinciques insolubles dans l'eau sont solubles dans les acides libres, par exemple, dans l'acide sulfurique étendu, ou dans l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on sature la dissolution acide avec de l'ammoniaque ou de la potasse, le sel zincique insoluble se précipite bien, mais d'ordinaire il se redissout en totalité dans un excès du réactif. Le sulfhydrate ammonique, versé dans cette dissolution alcaline, en précipite tout l'oxyde zincique à l'état de sulfure zincique blanc. C'est par ce caractère qu'on peut le mieux s'assurer de la présence de l'oxyde zincique dans les sels

zinciques insolubles dans l'eau, car un précipité blanc que le sulfhydrate ammonique détermine dans une liqueur claire fortement alcaline, ne peut être autre chose que du sulfure de zinc.

Ce qui fait surtout bien reconnaître les sels zinciques au *chalumeau*, c'est que quand, après les avoir mêlés avec de la soude, on les chauffe sur du charbon à la flamme intérieure, le charbon se couvre d'une fumée blanche d'oxyde zincique. Lorsqu'on les humecte avec une dissolution de nitrate cobaltique, et qu'on les chauffe ensuite au chalumeau, ils donnent une belle couleur verte.

Les dissolutions des sels zinciques se distinguent de celles des sels alcalins par la manière dont elles se comportent avec le carbonate potassique, et de celles des sels terreux, en ce que les sels zinciques, après avoir été dissous dans de la potasse ou de l'ammoniaque, donnent un précipité blanc par le sulfhydrate ammonique, ce qui n'arrive point même avec les dissolutions des sels aluminiques dans la potasse.

Lorsqu'une dissolution d'oxyde zincique contient beaucoup de *substances organiques* non volatiles, pour y constater la présence de l'oxyde zincique, on la sursature avec de l'ammoniaque, et on la filtre, si cet alcali a fait naître un précipité. Ensuite on y verse du sulfhydrate ammonique, qui précipite l'oxyde à l'état de sulfure de zinc; après quoi on essaye encore ce dernier au chalumeau, principalement lorsque le précipité, au lieu d'être blanc, offre une couleur grise ou noire, due à du sulfure de fer qui s'est déposé en même temps que lui. Il est souvent très-difficile de découvrir une petite quantité d'oxyde zincique dans des substances animales solides ou en bouillie. On est alors obligé de faire digérer ces substances avec de l'acide nitrique étendu, puis on filtre la liqueur, et on la traite, comme il vient d'être dit, par l'ammoniaque et le sulfhydrate ammonique. On peut aussi commencer par carboniser la substance organique; mais il ne faut employer qu'une faible chaleur pour cela, de peur que l'oxyde zincique ne soit réduit à l'état de métal, qui alors se volatiliserait : lorsque la masse est carbonisée, on la fait digérer avec de l'acide nitrique, et on traite la dissolution de la manière qui vient d'être indiquée.

La présence de substances organiques non volatiles oppose

moins d'obstacle à la précipitation de l'oxyde zincique par les alcalis qu'à celle de la plupart des autres oxydes métalliques.

17. OXYDES DU COBALT.

1° Oxyde cobaltique, $\dot{C}o$.

A l'état de pureté, l'oxyde cobaltique est gris-verdâtre, mais son hydrate sec a une couleur rougeâtre. Il se dissout dans les acides. Comme il contient souvent du suroxyde de cobalt, une odeur de chlore se dégage fréquemment lorsqu'on le fait dissoudre dans de l'acide chlorhydrique. Les sels cobaltiques sont rouges, quand ils contiennent de l'eau de cristallisation; à l'état anhydre, ils sont ordinairement bleus. Leurs dissolutions sont rouges; cependant, lorsqu'elles sont concentrées, et qu'elles contiennent un acide libre, elles sont bleues ou vertes; mais elles deviennent rouges par la simple addition de l'eau.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions cobaltiques, un précipité bleu d'oxyde cobaltique, qui devient vert par l'effet du contact de l'air, une partie de l'oxyde se convertissant en suroxyde. Par l'ébullition, le précipité bleu d'oxyde cobaltique acquiert ordinairement, mais non toujours, une couleur rouge-pâle sale, sans éprouver pour cela un changement notable dans sa composition. Ce précipité rouge-pâle ne change pas sensiblement à l'air. Si l'on abandonne le précipité bleu au fond du liquide dans le sein duquel il s'est produit, il lui arrive souvent d'acquérir, même à froid, une couleur rouge-pâle, au bout d'un certain laps de temps. Rassemblé sur un filtre, ce précipité bleu ne tarde pas à verdir. Il est insoluble dans un excès de dissolution de potasse.

Suivant Winkelblech, les précipités bleus que l'oxyde cobaltique produit avec les alcalis sont toujours des sels basiques. La couleur verte tient à ce que, par l'absorption de l'oxygène atmosphérique, il se produit du suroxyde de cobalt.

Un peu d'*ammoniaque* fait naître dans les dissolutions cobaltiques un précipité bleu, qui se colore en vert par l'addition d'une plus grande quantité d'ammoniaque, et qui, lorsqu'on ajoute encore davantage d'alcali, se dissout en produisant un liquide rouge-brunâtre. Cette dissolution, exposée à l'air, devient de plus

en plus foncée à partir de sa surface, et finit par acquérir tout entière une couleur rouge-brun. Si la dissolution cobaltique contient du chlorure ammonique, la liqueur, après qu'on y a versé de l'ammoniaque, reste colorée en rouge-brunâtre, sans qu'il s'y forme de précipité ; mais plus tard elle se colore en rouge-brun, à partir de la surface. Une dissolution de potasse ne détermine qu'un très-faible précipité dans une dissolution ammoniacale d'oxyde cobaltique, et si la liqueur contient un peu de chlorure ammonique, on n'y voit pas paraître du tout de précipité par l'addition de ce réactif.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit, dans les dissolutions cobaltiques, un précipité rouge de sous-carbonate cobaltique, qui se colore en bleu par l'ébullition.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* détermine un précipité rouge de carbonate cobaltique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* donne, dans les dissolutions cobaltiques neutres, un précipité rouge de carbonate cobaltique, qui est soluble dans une dissolution de chlorure ammonique. La dissolution a une couleur rouge, et ne brunit point à l'air, mais ne fait qu'y acquérir, au bout d'un assez long laps de temps, une teinte un peu plus foncée à la surface. Lorsqu'une dissolution cobaltique contient du chlorure ammonique, le carbonate ammoniacal n'y produit pas de précipité.

Une dissolution de *phosphate sodique* donne un précipité bleu de phosphate cobaltique dans les dissolutions cobaltiques neutres.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne trouble pas sur-le-champ les dissolutions cobaltiques; mais, au bout de quelque temps, il survient un précipité blanc d'oxalate cobaltique, qui a seulement une faible teinte rougeâtre. Ce précipité devient de plus en plus considérable, de sorte qu'au bout de quelque temps la liqueur qui le surnage est presque incolore.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* détermine, dans les dissolutions cobaltiques, un précipité vert de cyanure ferroso-cobaltique, qui plus tard devient gris, et qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* produit, dans les

dissolutions cobaltiques, un précipité brun-rouge foncé de cyanure ferrico-cobaltique, qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

L'*infusion de noix de galle* ne trouble pas les dissolutions cobaltiques.

Le *sulfhydrate ammonique* fait naître, dans les dissolutions cobaltiques neutres, un précipité noir de sulfure cobaltique, qui est insoluble dans un excès du réactif, et qui se dépose complètement au fond du vase. Ce précipité n'est pas non plus soluble dans les dissolutions des alcalis purs, ni dans celles des carbonates alcalins.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne détermine pas sur-le-champ de précipité dans les dissolutions cobaltiques neutres, du moins quand l'acide du sel n'est pas extrêmement faible. La liqueur ne fait que prendre une teinte un peu noirâtre, et au bout de quelque temps il s'y forme un précipité noir fort peu abondant de sulfure cobaltique. Il ne se produit pas le moindre trouble noir, même au bout d'un long laps de temps, dans une dissolution cobaltique acide. Le sulfide hydrique dissous dans l'eau précipite complètement l'oxyde cobaltique, à l'état de sulfure, d'une dissolution d'acétate cobaltique neutre. Si, au contraire, on ajoute à cette dernière de l'acide acétique libre, il ne se précipite rien, et tout l'oxyde demeure dissous, après l'addition du sulfide hydrique.

Tous les sels cobaltiques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air, et ensuite ils ne sont plus susceptibles de se dissoudre complètement dans l'eau. Cependant une chaleur même très-forte ne fait éprouver qu'une décomposition partielle au sulfate cobaltique.

Les dissolutions des sels cobaltiques neutres rougissent faiblement le papier de tournesol bleu.

Les sels cobaltiques insolubles dans l'eau sont presque tous solubles dans les acides, par exemple dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique. Si l'on sature une dissolution de ce genre avec de la potasse, ou mieux encore avec de l'ammoniaque, la combinaison cobaltique insoluble dans l'eau se précipite, et ordinairement elle se redissout dans un excès d'ammoniaque. Si

la dissolution est très-acide, il ne se produit point de précipité quand on la sature avec de l'ammoniaque, parce que le sel ammonique qui se forme empêche la précipitation d'avoir lieu. Mais alors le sulfhydrate ammonique fait naître sur-le-champ un précipité noir de sulfure cobaltique, et c'est là le caractère le plus certain auquel on puisse reconnaître la présence de l'oxyde cobaltique dans une dissolution; car lorsque le gaz sulfide hydrique ne fait point naître de précipité dans une dissolution acide, et que le sulfhydrate ammonique en produit un noir dans la dissolution neutre ou alcaline, ce précipité ne peut guère être dû qu'à du sulfure cobaltique, à du sulfure niccolique, ou aussi à du sulfure ferrique. On verra plus loin comment il faut s'y prendre pour distinguer ces sulfures les uns des autres.

Les sels cobaltiques sont très-faciles à reconnaître au *chalumeau*. Il n'en faut que la plus petite quantité pour colorer fortement le borax et le sel de phosphore en bleu, à la flamme intérieure et à la flamme extérieure. Lorsque le sel est plus abondant, le verre prend une couleur si foncée, qu'il paraît noir. Avec la soude, ces sels se réduisent en une poudre grise et magnétique, qui est du cobalt métallique.

Les dissolutions des sels cobaltiques se distinguent de celles de tous les sels dont il a été question jusqu'ici, principalement par le précipité noir de sulfure cobaltique que le sulfhydrate ammonique y produit. Sous forme solide, la manière dont ces sels se comportent au chalumeau les fait très-aisément distinguer d'autres substances.

Beaucoup de *substances organiques* non volatiles empêchent l'oxyde cobaltique d'être précipité par les alcalis, mais ne s'opposent point à ce qu'il le soit par le sulfhydrate ammonique.

2° Suroxyde de cobalt, $\dddot{\bar{C}}o$.

Le suroxyde de cobalt a une couleur noire; cependant il est brun quand on l'a réduit en poudre fine. Au chalumeau, il se comporte comme l'oxyde cobaltique. A une forte chaleur, il dégage du gaz oxygène. L'acide chlorhydrique concentré le dissout à la faveur de l'ébullition, avec dégagement de chlore gazeux. A la température ordinaire, cet acide peut se combiner avec lui,

L'acide acétique dissout lentement, mais complètement, l'hydrate de suroxyde de cobalt, et produit aussi une liqueur de couleur brune foncée, qui paraît jaune lorsqu'elle est fort étendue. Cette dissolution est moins décomposée que celle du suroxyde dans d'autres acides. Les dissolutions des alcalis fixes purs et des carbonates d'alcalis fixes y font naître un précipité brun; la même chose arrive aussi au carbonate ammoniacal. Elle est également précipitée en brun, mais non d'une manière complète, par l'ammoniaque.

18. Oxyde du nickel.

1° Oxyde niccolique, $\dot{N}i$.

A l'état de pureté, l'oxyde niccolique est d'un gris foncé. Son hydrate a une couleur verte. Il se dissout dans les acides. La dissolution est verte. Les sels niccoliques sont verts quand ils contiennent de l'eau de cristallisation, et ordinairement jaunes, au contraire, à l'état anhydre.

Une dissolution de *potasse* fait naître dans les dissolutions des sels niccoliques solubles un précipité vert-pomme d'hydrate niccolique, qui est insoluble dans un excès d'alcali, et que l'action de l'air atmosphérique ne fait point passer à un plus haut degré d'oxydation, de sorte qu'elle ne l'altère pas.

L'*ammoniaque*, versée en très-petite quantité dans les solutions niccoliques, y fait naître un trouble vert fort peu considérable, qui disparaît rapidement par l'addition d'une plus grande quantité d'alcali : la dissolution a une belle couleur bleue, avec une nuance de violet. Une dissolution de potasse y produit un précipité vert-pomme d'hydrate niccolique.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans les dissolutions niccoliques, un précipité vert-pomme de sous-carbonate niccolique, qui a une couleur plus claire que celui auquel la potasse donne lieu.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit également dans les dissolutions niccoliques un précipité vert-pomme clair de carbonate niccolique, dont la formation s'accompagne du dégagement d'un peu de gaz acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* donne, dans les dissolutions niccoliques neutres, un précipité vert-pomme de carbonate niccolique, qui se redissout dans un excès du réactif, en produisant une liqueur d'un bleu vert.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit, dans les dissolutions niccoliques neutres, un précipité blanc de phosphate niccolique, qui a une teinte de vert.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne détermine pas sur-le-champ de précipité dans les dissolutions niccoliques neutres; mais au bout de quelque temps il s'en forme un verdâtre d'oxalate niccolique, qui augmente beaucoup par le repos, de sorte que la liqueur qui le surnage devient presque incolore.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions niccoliques, un précipité blanc de cyanure ferroso-niccolique, qui a une teinte de vert, et qui ne se dissout point dans l'acide chlorhydrique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* donne, avec les dissolutions niccoliques, un précipité jaune vert de cyanure ferrico-niccolique, qui n'est point soluble dans l'acide chlorhydrique.

L'*infusion de noix de galle* ne trouble pas les dissolutions des sels niccoliques.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine un précipité noir de sulfure niccolique dans les dissolutions niccoliques neutres, et la liqueur qui surnage reste colorée en noir. Ce précipité n'est pas entièrement insoluble dans un excès du réactif, non plus que dans les alcalis, ce qui fait que la liqueur séparée de lui conserve une couleur foncée, provenant d'un peu de sulfure niccolique qui s'y trouve dissous.

Le *sulfide hydrique* dissous dans l'eau, ou un courant de gaz sulfide hydrique, ne produit pas sur-le-champ de précipité dans les dissolutions niccoliques neutres, du moins quand l'acide du sel n'est pas du nombre des faibles. La liqueur se colore un peu en noirâtre, et au bout de quelque temps il s'y forme un précipité noir très-peu considérable de sulfure niccolique. Lorsque la dissolution est acide, elle ne se trouble point, même avec le temps. La dissolution de l'oxyde niccolique dans l'acide acétique se comporte,

avec le sulfide hydrique liquide, comme celle de l'oxyde cobaltique dans le même acide.

Tous les sels niccoliques solubles dans l'eau se décomposent lorsqu'on les fait rougir à l'air, et ensuite ils ne sont plus complètement solubles dans l'eau. Le sulfate est celui de tous qu'une forte chaleur a le plus de peine à décomposer.

Les dissolutions des sels niccoliques neutres rougissent faiblement le papier de tournesol bleu.

Les sels niccoliques insolubles dans l'eau se dissolvent presque tous dans les acides, par exemple dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique étendu. Lorsqu'on sursature leur dissolution acide avec de l'ammoniaque, le sel ne se précipite point, parce que l'excès d'alcali le retient dissous; la dissolution, si elle n'est pas trop étendue, prend une couleur bleue, qui trahit sur-le-champ la présence de l'oxyde niccolique.

Au *chalumeau*, les sels niccoliques peuvent être reconnus à la propriété qu'ils ont, lorsqu'on les chauffe avec du borax et du sel de phosphore, à la flamme extérieure, de leur communiquer une couleur rougeâtre, dont l'intensité diminue peu à peu par le refroidissement, jusqu'à ce qu'enfin elle disparaisse souvent tout-à-fait. Dans le verre de borax, mais non dans celui de sel de phosphore, l'oxyde se réduit par la flamme intérieure, et le verre devient grisâtre par l'interposition d'une fine poussière de nickel métallique répandue dans sa masse. Si l'oxyde niccolique contient de l'oxyde cobaltique, la présence de ce dernier peut être reconnue par la couleur bleue de la perle. Traités par la soude sur du charbon, les sels niccoliques se réduisent en une poudre blanche, métallique et magnétique.

Les dissolutions des sels niccoliques se distinguent de celles des sels dont il a été parlé précédemment, à l'exception des dissolutions cobaltiques, par la réaction qu'elles exercent avec le sulfhydrate ammonique. On les distingue des dissolutions cobaltiques par leur réaction avec l'ammoniaque, et par la manière dont leurs dissolutions ammoniacales se comportent avec la potasse.

Une multitude de *substances organiques* non volatiles, l'acide tartrique surtout, empêchent l'oxyde niccolique d'être précipité

par les alcalis, mais ne s'opposent point à ce qu'il le soit par le sulfhydrate ammonique.

2° Suroxyde de nickel, $\dddot{N}i$.

Il y a une couleur noire, dégage du gaz oxygène quand on le fait rougir, et se convertit en oxyde niccolique. L'acide chlorhydrique concentré le dissout, avec dégagement de chlore gazeux, et les autres acides avec dégagement de gaz oxygène. Au chalumeau, il se comporte de même que l'oxyde niccolique.

19. Oxydes du fer.

1° Oxyde ferreux, $\dot{F}e$.

L'oxyde ferreux est presque inconnu à l'état de pureté. On n'a point encore pu non plus obtenir son hydrate parfaitement pur à l'état sec, à cause de la facilité avec laquelle il absorbe l'oxygène de l'air atmosphérique, surtout à la surface. Préparé récemment, il est blanc. Non-seulement l'oxyde ferreux est contenu dans les dissolutions des sels ferreux, mais encore il se produit lorsqu'on dissout du fer dans de l'acide sulfurique étendu, ou dans d'autres acides, dissolution qui est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. Les sels ferreux ont une couleur verdâtre ou faiblement bleuâtre lorsqu'ils contiennent de l'eau de cristallisation. Déjà, à l'état solide, ils éprouvent souvent de la tendance à s'oxyder davantage, et à se couvrir d'une poussière jaunâtre de sel ferrique. Ils sont moins dans ce cas lorsqu'ils se sont précipités par cristallisation d'une dissolution acide. A l'état de dissolution, ils s'oxydent beaucoup plus facilement sous l'influence de l'air, et, quand ils sont neutres, la liqueur laisse déposer une poudre jaune de sel ferrique basique, ce qui n'empêche pas qu'outre l'oxyde ferreux elle contienne aussi une plus ou moins grande quantité d'oxyde ferrique.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions ferreuses, un précipité floconneux d'hydrate ferreux, qui est d'abord presque blanc, mais qui ne tarde pas à devenir gris en absorbant de l'oxygène, et qui ensuite verdit. Il prend une couleur plus foncée, et devient enfin rouge-brun, dans les points où il est en

contact avec l'air atmosphérique. Lorsqu'on filtre le précipité vert, il ne tarde pas à devenir rouge-brun sur le filtre, où ses points de contact avec l'air sont très-multipliés.

L'*ammoniaque* produit les mêmes phénomènes que la potasse dans les dissolutions ferreuses. Quand on a versé une dissolution de chlorure ammonique dans la dissolution ferreuse, l'ammoniaque, ajoutée ensuite, ne détermine point de précipité; mais si la liqueur reste exposée à l'air, il ne tarde pas à s'y former un léger précipité vert d'hydrate ferreux, qui devient rouge-brun à la surface.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit un précipité blanc dans les dissolutions ferreuses, sans qu'il y ait d'effervescence due à un dégagement d'acide carbonique. Avec le temps, ce précipité de carbonate ferreux devient vert, et prend à la surface la même teinte de rouge-brun que celui auquel donne lieu une dissolution de potasse pure qu'on verse dans des dissolutions ferreuses. Une dissolution de chlorure ammonique le redissout bien; mais, lorsqu'on laisse la liqueur à l'air, il s'y forme un précipité vert, qui devient rouge-brun sur la surface du liquide. Cependant la formation de ce précipité a lieu plus tard que quand, au lieu de carbonate potassique, c'est de l'ammoniaque qu'on verse dans la liqueur.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* fait naître, dans les dissolutions ferreuses, un précipité blanc, de carbonate ferreux, dont la formation est accompagnée d'un dégagement de gaz acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte avec les dissolutions ferreuses de même que celle de carbonate potassique.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit, dans les dissolutions ferreuses neutres, un précipité blanc de phosphate ferreux, qui ne verdit à l'air qu'au bout d'un certain laps de temps.

Les dissolutions d'*acide oxalique* et de *suroxalate potassique* colorent sur-le-champ les dissolutions ferreuses en jaune, et y déterminent au bout de quelque temps un précipité jaune d'oxalate ferreux, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique ajouté en excès. Les oxalates alcalins neutres produisent ce précipité sur-le-champ, et d'une manière plus sensible encore.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions ferreuses, un précipité qui, au moment de sa formation, serait blanc si l'expérience se faisait à l'abri de tout contact avec l'air, mais qui paraît toujours d'un bleu clair. Ce précipité devient bleu foncé par l'effet d'un repos prolongé. Il ne se dissout point dans l'acide chlorhydrique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* détermine sur-le-champ, dans les dissolutions ferreuses, un précipité bleu foncé de cyanure ferroso-ferrique (bleu de Prusse), qui est insoluble dans les acides.

L'*infusion de noix de galle* n'occasione pas de précipité dans les dissolutions ferreuses neutres qui sont exemptes d'oxyde ferrique; mais pour peu qu'elles contiennent de ce dernier, comme il arrive presque toujours, on voit se produire un trouble bleu-noirâtre, qui augmente lorsqu'on laisse la liqueur en repos au contact de l'air.

Une dissolution de *chlorure aurique*, versée dans une dissolution ferreuse, donne un précipité brun foncé, qui est de l'or métallique.

Une dissolution de *nitrate argentique* détermine, dans les dissolutions ferreuses neutres, la formation d'un précipité blanc-grisâtre d'argent métallique. Si l'on ajoute une petite quantité d'un acide étendu, par exemple d'acide sulfurique, le précipité est blanc. Quand la dissolution ferreuse se trouve en excès, elle prend une couleur noire, à cause de l'acide nitrique mis en liberté.

Si l'on verse de l'*acide nitrique* un peu étendu sur un sel ferreux, et qu'on chauffe le tout, la liqueur qui entoure immédiatement le sel devient d'un brun-noir foncé, couleur qui se communique au reste du liquide à mesure que le sel se dissout. La même coloration apparaît aussi quand on traite par l'acide nitrique une dissolution concentrée ou étendue de sel ferreux. L'acide nitrique convertit une partie de l'oxyde ferreux en oxyde ferrique, et lui-même se convertit en oxyde nitrique qui se dissout, avec une couleur brun-noir foncé, dans la dissolution du sel de fer non encore passé à un degré supérieur d'oxydation. La couleur disparaît très-promptement par un excès d'acide nitrique; elle s'efface aussi à l'air

libre, avec dégagement de vapeurs rouges d'acide nitreux. Si le sel ferreux est en excès, elle ne disparaît qu'au bout d'un assez long espace de temps, par absorption de l'oxygène atmosphérique.

Le *sulfhydrate ammonique* donne, dans les dissolutions ferreuses neutres, un précipité noir de sulfure de fer qui, exposé au contact de l'air, absorbe de l'oxygène et devient rouge-brun. Ce caractère distingue le sulfure de fer du sulfure de cobalt et du sulfure de nickel, qui ne s'oxydent pas aussi aisément à l'air. Le sulfure de fer est insoluble dans un excès de sulfhydrate ammonique : il reste longtemps en suspension dans la liqueur, surtout quand on opère sur de petites quantités de sel ferreux, et communique une couleur verte à cette liqueur.

Le *sulfide hydrique* dissous dans l'eau ou un courant de gaz sulfide hydrique ne fait pas naître de précipité dans les dissolutions ferreuses neutres, lorsque l'acide du sel n'appartient pas à la classe des plus faibles. Quand une dissolution ferreuse devient laiteuse par l'addition du sulfide hydrique dissous dans l'eau, ce phénomène, dû à du soufre qui s'est séparé, annonce que le sel ferreux contenait de l'oxyde ferrique.

Les sels ferreux solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air.

Les dissolutions des sels ferreux neutres rougissent le papier de tournesol. Suivant Bonnsdorf, le sulfate ferreux pur n'altère pas la couleur de ce papier, et quand il le rougit, c'est ordinairement une preuve qu'il contient du sel ferrique.

Les sels ferreux insolubles dans l'eau se dissolvent presque tous dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique étendu. Lorsqu'on sursature cette dissolution avec de l'ammoniaque, le sel insoluble s'en précipite ordinairement, mais il prend sur-le-champ une couleur noire, et se convertit en sulfure de fer quand on ajoute du sulfhydrate ammonique.

Les sels ferreux sont très-faciles à reconnaître au *chalumeau*. En effet, lorsqu'on les fond sur du charbon, avec du borax ou du sel de phosphore, à la flamme extérieure, ils communiquent au verre une couleur rouge foncée, qui s'éclaircit par le refroidissement. Chauffés à la flamme intérieure, ils colorent le verre en vert; mais cette couleur s'efface tout-à-fait par le refroidissement, quand la

quantité de fer n'est pas trop considérable. Les moindres parcelles d'oxyde ferreux donnent au sel de phosphore, même quand on les y dissout à la flamme extérieure, une couleur verte, qui diminue d'intensité pendant le refroidissement, et qui disparaît totalement lorsque celui-ci est complet. Les sels ferreux se réduisent quand on les fond avec de la soude sur le charbon. Après qu'on a enlevé le charbon par la lévigation, il reste une poudre métallique magnétique.

Les dissolutions de l'oxyde ferreux se reconnaissent aisément à leur manière de se comporter avec le sulfhydrate ammonique et la dissolution de cyanure ferrico-potassique.

La présence d'une grande quantité de *matières organiques* non volatiles oppose souvent un obstacle complet à la précipitation de l'oxyde ferreux par les alcalis. Si l'on ajoute une suffisante quantité d'acide tartrique à une dissolution ferreuse, l'ammoniaque ne produit pas de précipité dans la liqueur, mais la colore fortement en vert. Après quelque temps d'exposition à l'air, cette couleur passe au jaune par l'effet de l'oxydation, et alors la liqueur contient de l'oxyde ferrique.

2° Oxyde ferrique, $\dddot{F}e$.

A l'état de pureté, l'oxyde ferrique a une couleur rouge-brune, quand il a été réduit en poudre. Celui qu'on trouve cristallisé dans la nature (fer oligiste), est gris et doué de l'éclat métallique. Celui qu'on a précipité de ses dissolutions est très-volumineux, mais diminue singulièrement de volume par la dessiccation; il est noir après qu'on l'a rougi au feu, et cependant il donne une poudre rouge, comme l'oxyde ferrique cristallisé de la nature. Lorsque cet oxyde vient d'être précipité, il est très-soluble dans les acides; après qu'il a été rougi, il se dissout avec beaucoup plus de difficulté, mais cependant d'une manière complète, et dans l'acide chlorhydrique mieux que dans tout autre. Les sels ferriques neutres paraissent être blancs; la couleur des sels ferriques basiques est le jaune, le brun et le rouge-brun.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions ferriques, un volumineux précipité rouge-brun d'hydrate ferrique, qui est insoluble dans un excès de potasse.

L'*ammoniaque* se comporte comme la potasse avec les dissolutions ferriques.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit également, dans les dissolutions ferriques, un précipité rouge-brun, qui a seulement une teinte un peu plus claire que celui auquel la potasse pure ou l'ammoniaque donne naissance. Ce précipité consiste en hydrate ferrique, qui contient ordinairement un peu d'acide carbonique.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* détermine, avec dégagement de gaz acide carbonique, un précipité de rouge-brun clair dans les disolutions ferriques. Lorsqu'on fait bouillir la liqueur, le dégagement de gaz acide carbonique est plus abondant, et le précipité prend une couleur plus foncée.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte avec les dissolutions ferriques comme celle de carbonate potassique.

Une dissolution de *phosphate sodique* forme un précipité blanc de phosphate ferrique neutre dans les dissolutions ferriques neutres. Ce précipité brunit par l'addition de l'ammoniaque, et au bout de quelque temps, il s'est complètement dissous dans l'alcali, si l'on a eu soin d'ajouter un excès de phosphate sodique. La dissolution a une couleur brun-rouge. Dans le cas opposé, c'est-à-dire si la dissolution ferrique se trouve en excès, l'ammoniaque qu'on ajoute précipite un phosphate ferrique très-basique, et mêlé d'oxyde ferrique, auquel l'ammoniaque peut bien enlever un peu d'acide phosphorique, mais point d'oxyde. Le phosphate ferrique est soluble aussi dans une dissolution de carbonate ammoniacal. Une dissolution de carbonate sodique, qu'on ajoute au phosphate ferrique qui vient de se produire, ne change pas d'abord la couleur blanche de ce dernier ; mais, au bout d'un certain laps de temps, elle la fait passer au rouge-brun, et le phosphate se dissout en partie dans un grand excès de carbonate sodique. Au contraire, la potasse pure change de suite la couleur du phosphate ferrique en un rouge-brun analogue à celui de l'oxyde ferrique pur, et elle en extrait beaucoup d'acide phosphorique, sans cependant l'enlever tout entier, mais ne dissout point d'oxyde ferrique.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne donne pas de précipité dans les dissolutions ferriques; la liqueur prend seulement une teinte jaunâtre.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* fait naître sur-le-champ, dans les dissolutions ferriques, un précipité bleu foncé de bleu de Prusse, qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne produit pas de précipité dans les dissolutions ferriques; souvent elle fait prendre une couleur un peu plus foncée à la liqueur. Mais, pour peu qu'il existe la moindre trace d'oxyde ferreux, on voit naître aussitôt un précipité bleu.

L'*infusion de noix de galle* produit, dans les dissolutions ferriques neutres, un précipité d'un bleu-noir foncé, et décèle, par une coloration en violet, les moindres traces d'acide ferrique dissous, pourvu toutefois que la liqueur soit aussi neutre que possible. Un acide libre dissout le précipité, et l'ammoniaque qu'on ajoute après avoir versé la teinture de noix de galle, détermine un précipité d'un noir-rougeâtre foncé.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine, dans les dissolutions ferriques neutres, un précipité noir de sulfure de fer, qui est insoluble dans un excès du réactif. Ce précipité s'oxyde au contact de l'air, et se colore en brun-rouge. Lorsque la quantité d'oxyde ferrique est très-faible, la liqueur se colore en vert par le sulfhydrate ammonique, et dépose lentement le peu de sulfure de fer qu'elle tient en suspension. La production d'une couleur verte par le sulfhydrate ammonique dans une dissolution qui contient de faibles traces d'oxyde ferrique, est un caractère beaucoup plus sensible pour reconnaître la présence de ce dernier que le précipité d'oxyde ferrique auquel donne lieu l'ammoniaque versée dans la liqueur. Quand ce réactif ne détermine pas de précipité, on peut, même après y avoir eu recours, obtenir une coloration en vert de la liqueur par le sulfhydrate ammonique.

Le *sulfide hydrique*, dissous ou gazeux, occasione, dans les dissolutions ferriques neutres et acides, un précipité blanc laiteux, qui est du soufre mis à nu. La liqueur contient de l'oxyde ferreux, après qu'on a expulsé l'excès de sulfide hydrique. Le sulfide hydrique dissous dans l'eau précipite le sulfure de fer noir quand on le verse dans une dissolution neutre d'acétate ferrique; mais si la dissolution contient de l'acide acétique libre, on n'obtient qu'un précipité blanc-laiteux de soufre.

Les dissolutions des sels ferriques ont, lorsqu'elles sont acides, une couleur jaune, qui passe au rouge dès qu'on fait bouillir la liqueur. Quand ces dissolutions sont neutres, elles ont une couleur rouge. Si l'on verse une petite quantité d'ammoniaque, ou d'un autre alcali, dans une semblable dissolution, il se produit bien un précipité d'hydrate ferrique, mais ce précipité disparaît par l'agitation; de là résulte un sel ferrique basique, qui est soluble, et dont la couleur est encore plus rouge que celle de la dissolution neutre. Mais si le sel ferrique devient basique par l'addition d'une plus grande quantité d'alcali, il se sépare, et un excès d'alcali le convertit en hydrate ferrique.

Quand on fait bouillir la dissolution d'un sel ferrique neutre ou basique, la plus grande partie de l'oxyde ferrique se précipite.

Les sels ferriques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air.

Les dissolutions des sels ferriques neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels ferriques insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique étendu. Lorsqu'à cette dissolution on ajoute une dissolution de potasse ou d'ammoniaque, avec l'attention de n'en mettre qu'un peu plus qu'il n'en faudrait pour opérer la saturation, la combinaison insoluble se précipite avec la couleur qui la distingue, et qui est blanche dans la plupart des cas, comme par exemple pour le phosphate et l'arseniate ferriques. Mais plus on ajoute d'alcali, et surtout de potasse, plus aussi le précipité devient rouge-brun. Ce précipité noircit sur-le-champ et se convertit en sulfure de fer par le sulfhydrate ammonique.

Au *chalumeau*, les sels ferriques se comportent de même que les sels ferreux.

Les dissolutions de l'oxyde ferrique se distinguent très-clairement de celles d'autres bases par leur manière de se comporter avec le sulfide hydrique, le sulfhydrate ammonique et le cyanure-ferroso potassique. Il est facile de les reconnaître à ces trois caractères.

Toutes les *substances organiques* non volatiles s'opposent à ce que l'oxyde ferrique soit précipité complètement par les alcalis,

pourvu qu'elles n'existent pas en trop petite quantité. Cependant une dissolution de cyanure ferroso-potassique produit encore alors un précipité; et, quand la dissolution a été préalablement sursaturée d'ammoniaque, qui ne l'a point troublée, le sulfhydrate ammonique y fait naître un précipité noir de sulfure de fer.

Certaines substances organiques, l'albumine, par exemple, rendent difficiles ou même empêchent la précipitation du sulfure de fer, qui reste long-temps en suspension dans la liqueur, et lui communique une couleur verte.

Des *combinaisons d'oxyde ferreux et d'oxyde ferrique*, auxquelles on donne le nom de pierre d'aimant ($\dot{F}e + \ddot{F}e$), sont très-répandues dans la nature. Il s'en forme aussi lorsqu'on fait rougir le fer à l'air (batitures de fer). Les premières ont toujours la même composition, ce qui n'est point le cas des batitures. Toutes ces combinaisons sont noires et fortement magnétiques.

Pour y reconnaître la présence des deux oxydes, on les introduit dans un flacon, qu'on bouche après y avoir versé de l'acide chlorhydrique concentré, et, quand la dissolution s'est opérée, on en prend une partie, à laquelle on ajoute un excès d'une dissolution aqueuse de sulfide hydrique: le précipité blanc laiteux qui se produit, et qui consiste en soufre, annonce la présence de l'oxyde ferrique; quant à l'autre portion, on l'étend avec de l'eau, et l'on y ajoute une dissolution de cyanure ferrico-potassique: la formation d'un précipité bleu foncé dénote la présence de l'oxyde ferreux.

L'oxyde ferroso-ferrique se dissout complètement, mais lentement, dans l'acide chlorhydrique. L'ammoniaque et les carbonates alcalins le précipitent de la dissolution à l'état d'hydrate, avec une couleur brun-noir; cependant, si l'on n'ajoute qu'une quantité de réactif suffisante pour précipiter la totalité de l'oxyde ferroso-ferrique, et qu'on remue bien le tout, on obtient d'abord un précipité d'hydrate ferrique d'un rouge-brun pur, qui devient noir quand on verse davantage de réactif. L'hydrate ferroso-ferrique est magnétique, même à l'état humide; dans cet état, il se convertit en oxyde ferrique avec beaucoup plus de lenteur que ne le fait l'hydrate ferreux. A l'état sec, il ne change point à l'air,

20. OXYDE CADMIQUE, Cd.

L'oxyde cadmique pur a une couleur brune-rouge, du moins quand il est en poudre. Il ne se fond ni ne se volatilise lorsqu'on le chauffe. Mais s'il se trouve mêlé avec des substances organiques, ou avec du charbon pulvérisé, il se volatilise au feu, parce qu'alors il se réduit en cadmium, qui est très-volatil. L'hydrate cadmique est blanc; exposé à l'air, il y absorbe un peu d'acide carbonique; quand on le chauffe, il perd son eau, et prend la couleur rouge-brun de l'oxyde. L'oxyde et l'hydrate se dissolvent aisément dans les acides. Les sels cadmiques sont blancs.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions des sels cadmiques solubles dans l'eau, un précipité blanc d'hydrate cadmique, qui est insoluble dans un excès de potasse.

L'*ammoniaque* détermine, dans les dissolutions cadmiques neutres, un précipité blanc d'hydrate cadmique, qui se redissout très-aisément dans un léger excès d'ammoniaque,

Une dissolution de *carbonate potassique* occasione, dans les dissolutions cadmiques, un précipité blanc de carbonate cadmique, qui est insoluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* donne lieu également, dans les dissolutions cadmiques neutres, à un précipité blanc de carbonate cadmique, dont la formation est accompagnée d'un dégagement de gaz acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* produit, dans les dissolutions cadmiques qui contiennent aussi beaucoup de chlorure ammonique, un précipité blanc de carbonate cadmique, qui est insoluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *phosphate sodique* détermine un précipité blanc de phosphate cadmique dans les dissolutions cadmiques neutres.

Une dissolution d'*acide oxalique* trouble sur-le-champ les dissolutions cadmiques neutres. Le précipité, qui est de l'oxalate cadmique, se dissout aisément dans l'ammoniaque pure.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions cadmiques, un précipité blanc de cyanure ferroso-

cadmique, qui a une teinte très-faible de jaunâtre, et qui se dissout dans l'acide chlorhydrique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* fait naître, dans les dissolutions cadmiques, un précipité jaune de cyanure ferrico-cadmique, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique.

L'*infusion de noix de galle* ne trouble pas les dissolutions des sels cadmiques neutres.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine, dans les dissolutions cadmiques neutres, un précipité jaune de sulfure cadmique, qui est insoluble dans un excès du réactif, et qui ne change point à l'air.

Le *sulfide hydrique*, soit dissous, soit gazeux, produit un précipité jaune de sulfure cadmique dans les dissolutions cadmiques neutres, alcalines et acides.

Une baguette de *zinc métallique* précipite le cadmium de ses dissolutions, à l'état métallique, sous la forme de paillettes grises et brillantes.

Les sels cadmiques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air.

Les dissolutions des sels cadmiques neutres rougisssent le papier de tournesol.

Les sels cadmiques insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides. Il est très-facile de reconnaître la présence de l'oxyde cadmique dans ces dissolutions acides, au précipité jaune que la dissolution ou un courant de gaz sulfide hydrique y détermine.

Au *chalumeau*, les sels cadmiques peuvent être reconnus à ce que quand, après les avoir mêlés avec de la soude, on les chauffe dans la flamme intérieure, sur du charbon, ils couvrent celui-ci d'une poudre d'un rouge-brun, qui est de l'oxyde cadmique. Quelque peu d'oxyde cadmique que contienne l'oxyde zincique, il suffit d'exposer pendant quelques instans la substance, avec un peu de soude, au feu de réduction, pour en constater la présence. Le charbon se couvre, à quelque distance de la pièce d'essai, d'un anneau jaune foncé, qu'on aperçoit d'autant mieux que le charbon est plus refroidi. Il faut souffler plus longtemps pour que la fumée de zinc commence à former un dépôt sur le charbon.

Les dissolutions cadmiques sont aisément distinguées de celles des bases précédentes par la manière dont elles se comportent

avec la dissolution de sulfide hydrique et avec le sulfhydrate ammonique.

La présence de *matières organiques* non volatiles empêche la potasse de précipiter l'oxyde cadmique de ses dissolutions, mais ne s'oppose pas à ce que les dissolutions des carbonates alcalins produisent cet effet.

20. OXYDES DU PLOMB.

1° OXYDE PLOMBIQUE, Pb.

L'oxyde plombique pur est jaune, et sa poudre a une teinte rougeâtre. Exposé à l'air pendant longtemps, il attire un peu d'acide carbonique, mais sans changer de couleur, et ensuite, fait légèrement effervescence avec les acides. Il fond aisément au rouge obscur; après avoir été fondu en grande quantité, il est écailleux et de couleur orangée ou jaune; mais sa poudre est d'un jaune rougeâtre. En fondant, il dissout des terres et des oxydes métalliques. Au rouge blanc, il se volatilise, surtout lorsqu'on le chauffe à l'air. Quand il est mêlé avec des substances organiques, ou avec du charbon en poudre, il se réduit très-facilement par l'action de la chaleur. Il n'est pas tout-à-fait insoluble dans l'eau pure; mais il ne se dissout point dans celle qui contient de petites traces d'un sel quelconque. Son meilleur dissolvant est l'acide nitrique, ou aussi l'acide acétique. Quand ces acides ne le dissolvent pas d'une manière complète, c'est une preuve qu'il n'est pas pur. La litharge qu'on trouve dans le commerce contient fort souvent de l'acide silicique, qui reste quand on la traite par les acides. Les sels plombiques sont incolores; ils ont une agréable saveur douce et styptique.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions des sels plombiques solubles, un précipité blanc d'hydrate plombique, qui se dissout dans un assez grand excès du réactif, surtout à l'aide de la chaleur.

L'*ammoniaque* détermine un précipité blanc, qui ne se redissout point dans un excès d'alcali, et qui consiste ordinairement en un sel plombique basique. (Une dissolution d'acétate plombique n'est point troublée par l'ammoniaque, même lorsqu'elle a été amenée

à un état d'assez grande concentration; mais, au bout d'un long laps de temps, il se dépose un acétate surbasique.)

Une dissolution de *carbonate potassique* donne, dans les dissolutions plombiques, un précipité blanc de carbonate plombique, qui est insoluble dans un excès du réactif, mais soluble dans la potasse pure.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit le même précipité de carbonate plombique, avec dégagement de gaz acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte, avec les dissolutions plombiques, de même que celle du carbonate potassique.

Une dissolution de *phosphate sodique* forme, dans les dissolutions plombiques neutres, un précipité blanc, de phosphate plombique, qui est soluble dans une dissolution de potasse pure.

Uune dissolution d'*acide oxalique* fait naître sur-le-champ un précipité blanc, d'oxalate plombique, dans les dissolutions plombiques neutres.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc, de cyanure ferroso-plombique, dans les dissolutions plombiques.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions plombiques, parce que le cyanure ferrico-plombique est soluble dans l'eau.

L'*infusion de noix de galle* procure un précipité jaunâtre sale dans les dissolutions plombiques neutres.

Le *sulfhydrate ammonique* y occasione un précipité noir, de sulfure plombique, qui est insoluble dans un excès du réactif. Si le sulfhydrate ammonique n'est pas récemment préparé, et qu'il ait une couleur très-jaune, il peut donner lieu à un précipité rouge-brun, qui néanmoins noircit toujours par le repos. Une dissolution de sulfure de potassium, tel que celui qui existe dans le foie de soufre ordinaire, fait aussi naître un précipité rouge-brun dans les dissolutions plombiques, et ce précipité noircit également par l'effet du repos.

Le *sulfide hydrique*, dissous dans l'eau ou à l'état gazeux, produit un précipité noir de sulfure de plomb dans les dissolutions

plombiques neutres et acides. Lorsque celles-ci ne contiennent qu'une quantité extrêmement faible d'oxyde plombique, le sulfide hydrique dissous dans l'eau leur fait prendre une couleur brune. Si l'on verse une dissolution de sulfide hydrique, à laquelle on a ajouté de l'acide chlorhydrique, dans une dissolution plombique, en ayant soin que le sulfide ne prédomine pas, on obtient un précipité rouge, ou rouge-brun, qui cependant noircit de lui-même au bout de quelque temps. Ce précipité devient noir sur-le-champ, si l'on a versé davantage de réactif.

Une baguette de *zinc métallique*, plongée dans les dissolutions plombiques, précipite le plomb à l'état métallique, sous la forme de paillettes brillantes d'un gris-noir.

Les dissolutions plombiques sont encore précipitées par quelques réactifs qui ne font point naître de précipité dans celles de la plupart des oxydes dont il a été question jusqu'ici.

L'*acide sulfurique* étendu et les dissolutions de *sulfates* donnent, dans les dissolutions plombiques, un précipité blanc de sulfate plombique, qui est presque insoluble dans l'eau, mais qui se dissout dans une dissolution de potasse. C'est surtout ce précipité qui fait reconnaître la présence de l'oxyde plombique dans les dissolutions, puisque l'acide sulfurique ne produit qu'avec la baryte, la strontiane, la chaux et l'oxyde plombique, des combinaisons qui soient insolubles ou peu solubles dans les acides étendus. Le sulfate plombique diffère des sulfates terreux en ce qu'il se dissout dans une dissolution de potasse, et surtout en ce qu'il noircit instantanément lorsqu'on l'humecte avec du sulfhydrate ammonique. Ce sel se dissout dans l'acide chlorhydrique, avec le secours de la chaleur, et la liqueur, en se refroidissant, dépose des écailles cristallines de chlorure plombique. Le sulfate plombique est également un peu soluble à chaud dans l'acide nitrique, à moins toutefois que cet acide ne soit étendu. Les réactifs dans lesquels il se montre le plus soluble sont les dissolutions de quelques sels, notamment celle de l'acétate ammonique. C'est dans l'acide sulfurique étendu qu'il est le moins soluble.

L'*acide chlorhydrique* et les dissolutions de *chlorures métalliques* produisent, dans les dissolutions plombiques qui ne sont pas très-étendues, un précipité blanc de chlorure plombique, susceptible

de se redissoudre par la seule addition de l'eau. L'ammoniaque fait naître dans cette dissolution de chlorure plombique un précipité blanc, qui est une combinaison de chlorure et d'oxyde plombiques. Le précipité qui résulte de l'acide chlorhydrique ou des dissolutions de chlorures métalliques, se dissout aussi dans la potasse.

Le chlorure plombique est plus soluble dans l'eau pure que dans celle qui contient de l'acide chlorhydrique libre; aussi ce dernier le précipite-t-il de ses dissolutions aqueuses concentrées.

Une dissolution d'*iodure potassique* détermine, dans les dissolutions plombiques, un précipité jaune d'iodure plombique, qui est soluble dans un grand excès du réactif.

Une dissolution de *chromate potassique* fait naître, dans les dissolutions plombiques, un précipité jaune de chromate plombique, qui est insoluble dans l'acide nitrique étendu, mais qui se dissout dans une dissolution de potasse pure. Mis en digestion avec de l'ammoniaque, ce précipité jaune devient rougeâtre, parce qu'il se convertit en chromate plombique basique.

Les sels plombiques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air. Toutefois le sulfate ne se décompose point par l'action de la chaleur rouge.

Les dissolutions des sels plombiques neutres rougissent le papier de tournesol.

La plupart des sels plombiques insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide nitrique. Quand cette dissolution n'est point trop acide, et qu'on ne l'a pas étendue d'une trop grande quantité d'eau, l'acide sulfurique y fait naître un précipité. Le sulfate plombique n'est point soluble dans l'acide nitrique étendu; mais on le reconnaît aisément pour un sel métallique à ce qu'il noircit aussitôt qu'on l'humecte avec du sulfhydrate ammonique, et à ce que, traité au chalumeau avec de la soude, sur du charbon, il donne très-promptement du plomb métallique.

Au *chalumeau*, les sels plombiques se reconnaissent à ce qu'après avoir été mêlés avec de la soude, ils se réduisent très-facilement, sur le charbon, à la flamme intérieure, en grains de plomb métallique, qui s'aplatissent sous le marteau, et ne sont point cassans, tandis que le charbon se couvre d'un enduit jaune.

Les dissolutions plombiques sont très-faciles à distinguer de celles d'autres oxydes par leur réaction avec l'acide sulfurique étendu. On les distingue de celles de la baryte, de la strontiane et de la chaux, par la manière dont elles se comportent avec le sulfhydrate ammonique et au chalumeau.

Une dissolution plombique a beau contenir beaucoup de *substances organiques*, et même leur devoir une couleur très-foncée, l'acide sulfurique n'en précipite pas moins pour cela l'oxyde plombique. On constate sans peine la présence de ce dernier dans le précipité, en le fondant au chalumeau, sur du charbon, avec de la soude. Si la dissolution contient de la gomme, du sucre ou d'autres substances organiques, le sulfate plombique ne se dépose pas bien, mais il reste long-temps en suspension dans la liqueur, et l'on a de la peine à le rassembler sur un filtre.

Lorsqu'une liqueur chargée d'une grande quantité de substances organiques ne contient que des traces d'oxyde plombique, on n'obtient pas de précipité par l'acide sulfurique. Dans ce cas, on rend la dissolution très-légèrement acide en y ajoutant de l'acide nitrique, et on la fait traverser par un courant de gaz sulfide hydrique; l'oxyde plombique se trouve par là complètement précipité à l'état de sulfure plombique; cependant le précipité n'est complètement réuni qu'au bout d'un assez long espace de temps. Si la quantité de liqueur est peu considérable, il suffit d'y verser de la dissolution de sulfide hydrique en excès, pour en précipiter l'oxyde plombique à l'état de sulfure plombique, que l'on fond également au chalumeau avec de la soude, sur du charbon, pour en obtenir le plomb métallique. Lorsqu'au contraire l'oxyde plombique est associé à des substances organiques solides ou en bouillie, le mieux est de mêler le tout avec du carbonate sodique, et de le faire rougir dans un creuset de Hesse couvert; cependant il faut éviter alors de donner une chaleur trop forte, dans la crainte que le plomb réduit ne se volatilise. Après le refroidissement, on broie la masse fondue dans un mortier d'agate, avec de l'eau, et on sépare le charbon avec soin par la lévigation; le plomb métallique reste dans le mortier, et peut être reconnu aisément pour tel.

2° Suroxyde plombeux. (Vraisemblablement $2\dot{P}b + \ddot{P}b$).

Cet oxyde est pulvérulent et de couleur rouge briquetée. Lorsqu'on le chauffe légèrement, il noircit; mais, par le refroidissement, il redevient rouge. A une plus forte chaleur, il se convertit en oxyde plombique, avec dégagement de gaz oxygène. Les acides nitrique et acétique le brunissent; ils le convertissent en suroxyde plombique qui reste, et en oxyde plombique qui se dissout dans l'acide. Il produit également du suroxyde plombique quand on le traite par la dissolution aqueuse de chlore. Lorsqu'on le fait chauffer avec de l'acide chlorhydrique, il se produit du chlorure plombique, avec dégagement de chlore gazeux; cependant la première action à froid de cet acide donne naissance à un peu de suroxyde plombique. Le suroxyde plombeux n'est point attaqué par la potasse.

Quand on traite le suroxyde plombeux par l'acide nitrique et des substances organiques, un peu de sucre, par exemple, il ne se forme pas de suroxyde plombique, mais le suroxyde plombeux se convertit, avec dégagement de gaz acide carbonique, en oxyde plombique, qui se dissout dans l'acide. La brique pilée, la silice et autres substances que la fraude a pu mêler avec lui, restent indissoutes, et il devient facile de les reconnaître.

Au *chalumeau*, le suroxyde plombeux se comporte comme l'oxyde plombique, parce que l'action de la chaleur le convertit en ce corps.

3° Suroxyde plombique, $\ddot{P}b$.

Cet oxyde est d'un brun foncé et pulvérulent. Quand on le fait chauffer, il dégage du gaz oxygène, et se convertit en oxyde plombique, sans former d'abord de suroxyde plombeux. Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique, il se convertit, même à froid, en chlorure plombique, avec dégagement de chlore gazeux.

Au *chalumeau*, il se comporte de même que l'oxyde plombique (1).

(1) Les expériences récentes de M. Pelouze, qui confirment et étendent celles de MM. Dulong et Boussingault, mettent hors de doute l'existence

22. OXYDE BISMUTHIQUE, $\dot{B}i$.

A l'état de pureté, l'oxyde bismuthique est jaune; sa couleur devient plus foncée lorsqu'on le chauffe; mais, en se refroidissant, il reprend sa teinte primitive. Exposé à une forte chaleur, il fond en un verre qui, après le refroidissement, est jaune. Il n'est pas volatil. Quand on le fait rougir avec des substances organiques ou du charbon en poudre, il se réduit très-aisément en bismuth métallique. Les acides le dissolvent avec facilité. Beaucoup de sels bismuthiques se dissolvent dans l'eau; mais leur dissolution n'a pas lieu d'une manière complète, attendu que l'eau les décompose en un sur-sel et un sous-sel, dont elle dissout le premier, tandis que le second reste et rend la liqueur laiteuse. Quand on ajoute de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante, la dissolution s'opère complètement, et la liqueur reste claire. La décomposition du nitrate bismuthique en sur-sel ou en sous-sel a lieu lorsque la quantité de l'eau s'élève de vingt à trente parties; si l'on ajoute davantage d'eau, une grande quantité du sous-sel se redissout, et la dissolution devient même complète si l'on ajoute beaucoup d'eau. Le chlorure bismuthique basique qui se produit par la dé-

d'un sous-oxyde de plomb ($\dot{P}b^2$), contenant moitié moins d'oxygène que l'oxyde plombique ($\dot{P}b$).

Cet oxyde s'obtient à l'état de pureté en chauffant à 300° environ l'oxalate de plomb. Pendant tout le cours de l'opération, il se dégage un mélange d'oxyde et d'acide carboniques, dans lequel ces gaz existent dans le rapport de 1 à 3.

L'oxyde plombeux est d'un noir foncé, tantôt terne, tantôt velouté.

Les acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique et acétique le transforment en plomb métallique et en oxyde plombique, avec lequel ils se combinent.

Les alcalis lui font subir la même décomposition.

Mêlé avec une petite quantité d'eau, au contact de l'air, il produit beaucoup de chaleur, absorbe rapidement l'oxygène atmosphérique, et se convertit en une poudre blanche, qui est l'oxyde ordinaire hydraté.

Chauffé vers le rouge sombre, l'oxyde plombeux se décompose en un mélange de plomb et d'oxyde plombique; le plomb peut alors être dissous par le mercure, tandis que l'oxyde plombeux ne cède rien à ce dernier métal.

(E. P.)

composition du chlorure bismuthique au moyen de l'eau est entièrement insoluble dans cette dernière : il ne peut être dissous que par une suffisante quantité d'un acide. Cette insolubilité du sous-chlorure bismuthique fait que non-seulement les dissolutions de chlorure sodique ou d'autres chlorures métalliques, mais même de petites quantités d'acide chlorhydrique, produisent un précipité dans les dissolutions aqueuses fort étendues de nitrate bismuthique basique ; cependant, lorsqu'on ajoute davantage de ces réactifs, le précipité se redissout. L'alcool dissout le chlorure bismuthique sans le décomposer.

Une dissolution de *potasse* donne, dans les dissolutions bismuthiques, un précipité blanc d'hydrate bismuthique, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit un précipité blanc de carbonate bismuthique, qui est également insoluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* donne lieu au même précipité, avec dégagement de gaz acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *phosphate sodique* détermine un précipité blanc de phosphate bismuthique.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne produit pas sur-le-champ de précipité; ce n'est qu'au bout d'un certain laps de temps qu'on en voit paraître un cristallin d'oxalate bismuthique.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc, de cyanure ferroso-bismuthique, qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* détermine un précipité jaune pâle, de cyanure ferrico-bismuthique, qui est soluble dans l'acide chlorhydrique.

L'*infusion de noix de galle* produit un précipité jaune dans les dissolutions bismuthiques.

Le *sulfhydrate ammonique* forme un précipité noir de sulfure bismuthique, qui, en petites quantités, est d'un brun très-foncé, et qui ne se dissout point dans un excès du réactif.

Le *sulfide hydrique,* tant gazeux que liquide, détermine un précipité noir, de sulfure bismuthique, qui se manifeste même dans des dissolutions acides. Lorsque la dissolution ne contient qu'une petite quantité d'oxyde bismuthique, le précipité est brun foncé. Il se réduit facilement en bismuth métallique quand, après l'avoir mêlé avec de la soude, on le chauffe avec du charbon à la flamme intérieure du chalumeau.

Une baguette de *zinc métallique* qu'on plonge dans les dissolutions bismuthiques, en précipite, même quand elles sont devevenues laiteuses par de l'eau qu'on y a versée, le bismuth à l'état métallique, sous la forme d'une masse spongieuse noire.

Les dissolutions bismuthiques peuvent encore être reconnues à l'aide des réactifs suivans :

Une dissolution d'*iodure potassique* y produit un précipité brun d'iodure bismuthique basique, qui est très-soluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *chromate potassique* y détermine un précipité jaune de chromate bismuthique, qui est soluble dans l'acide nitrique étendu.

Les sels bismuthiques se décomposent quand on les fait rougir au contact de l'air.

Les dissolutions des sels bismuthiques, qui ne peuvent contenir que des sur-sels, rougissent le papier de tournesol.

Les sels bismuthiques insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides : les dissolutions, surtout celle dans l'acide chlorhydrique, deviennent laiteuses quand on y verse de l'eau, pourvu que la quantité d'acide qu'on a employée pour opérer la dissolution n'ait point été trop considérable. Le sulfide hydrique dissous dans l'eau y produit un précipité brun foncé ou noir, qui, traité au chalumeau, sur du charbon, avec de la soude, peut aisément être réduit en globules de bismuth.

Au *chalumeau,* les sels bismuthiques se reconnaissent sans peine à ce qu'après avoir été mêlés avec de la soude, ils se convertissent très-aisément, à la flamme intérieure, en grains métalliques, qui sont cassans et se brisent sous le marteau, tandis que le charbon se couvre d'un enduit jaune, semblable à celui qu'on observe quand on traite des sels plombiques de la même manière.

Les sels bismuthiques se reconnaissent sans peine à la manière dont ils se comportent avec le sulfhydrate ammonique et avec l'eau, surtout quand celle-ci contient un peu d'acide chlorhydrique ou d'une dissolution d'un chlorure métallique. Ils diffèrent des sels plombiques par leur réaction avec une dissolution de potasse, et aussi parce que l'acide sulfurique étendu ne produit pas de précipité dans leurs dissolutions. Les grains de bismuth réduit au chalumeau se distinguent des grains de plomb réduit par leur friabilité.

La présence de *substances animales* non volatiles, celle même de l'acide tartrique, ne met point obstacle à la précipitation des dissolutions bismuthiques par l'eau et les alcalis.

23. OXYDES DE L'URANE.

1° Oxyde uraneux, $\dot{U}$.

A l'état de pureté, l'oxyde uraneux a une couleur de gris noir foncé, quand on se l'est procuré en faisant rougir l'oxyde uranique précipité par l'ammoniaque, et le mettant ensuite en digestion dans de l'acide chlorhydrique; mais, lorsqu'il est extrêmement divisé, il a une teinte verte. L'acide chlorhydrique ne le dissout presque point. L'acide sulfurique étendu d'une très-petite quantité d'eau le dissout avec le secours de la chaleur, et produit ainsi une liqueur verte. Il est très-soluble dans l'acide nitrique : la dissolution contient cependant de l'oxyde uranique.

La dissolution de l'oxyde uraneux dans l'acide sulfurique se comporte de la manière suivante avec les réactifs.

Une dissolution de *potasse* y produit un volumineux précipité brun, d'hydrate uraneux, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'ammoniaque donne un précipité brun-noir d'hydrate uraneux, qu'un excès du réactif ne dissout point. Au bout d'un laps de temps très-long, les couches supérieures de ce précipité deviennent jaunes, parce qu'elles se convertissent en oxyde uranique.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine un précipité

verdâtre sale de carbonate uraneux, qui est soluble dans un grand excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit le même effet : seulement le précipité est encore plus soluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte comme la précédente.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître un précipité blanc-verdâtre sale de phosphate uraneux, lorsque la dissolution uraneuse ne contient pas trop d'acide libre.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne tarde pas à déterminer, même dans les dissolutions uraneuses très-acides, un précipité vert-jaunâtre clair sale d'oxalate uraneux.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité rouge-brun.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne produit pas de précipité sur-le-champ; mais, au bout d'un laps de temps assez long, on en voit apparaître un rouge-brun.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine, dans les dissolutions uraneuses qu'on a neutralisées aussi exactement que possible, un précipité noir de sulfure d'urane, qui se réunit bien, et qui est insoluble dans un excès du réactif : le liquide qui surnage ce précipité n'est coloré en jaunâtre que par le réactif qu'on a mis en excès.

Le *sulfide hydrique*, tant liquide que gazeux, ne produit pas de précipité.

Au *chalumeau*, l'oxyde uraneux se comporte de même que l'oxyde uranique (p. 92).

Le meilleur moyen de distinguer les dissolutions uraneuses de celles d'autres substances, consiste à réduire par l'acide nitrique l'oxyde uraneux qu'elles contiennent en oxyde uranique, dont la manière de se comporter avec les réactifs sera exposée plus loin. L'oxyde uraneux sous forme solide est très-facile à reconnaître au chalumeau.

Les *substances organiques* non volatiles empêchent les alcalis de précipiter l'oxyde uraneux de ses dissolutions.

2° Oxyde uranique, $\ddot{U}$.

L'oxyde uranique qui vient d'être précipité a une couleur jaune. Quand on le fait rougir, il se réduit en oxyde uraneux, et alors il est d'un vert-noir foncé : on peut extraire de la masse rougie la portion d'oxyde uranique qui ne s'est point réduite, en traitant cette masse par l'acide chlorhydrique. Lorsque l'oxyde uranique a été précipité de sa dissolution par de la potasse ou de la soude, ou qu'on s'est servi d'ammoniaque pour le précipiter d'une dissolution qui contenait soit ces alcalis, soit des terres alcalines, le précipité devient rouge orangé par la calcination; il se compose alors des bases fixes et d'oxyde uranique qui est combiné chimiquement avec elles, et que, sous cette forme, l'action de la chaleur rouge ne peut point convertir en oxyde uraneux. L'oxyde uranique se dissout aisément dans les acides; sa dissolution se comporte comme il suit avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse* y produit un précipité jaune, d'uranate potassique, qui est insoluble dans un excès d'alcali.

L'*ammoniaque* se comporte de même; seulement, le précipité est de l'uranate ammonique.

Une dissolution de *carbonate potassique* y détermine un précipité jaune de carbonate uranique, qui est soluble dans un excès du réactif : un précipité également jaune se forme au bout de quelque temps dans cette dernière dissolution.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* donne lieu à un précipité jaune de carbonate uranique, qui est très-soluble dans un excès du réactif, dissolution de laquelle il ne se précipite point d'oxyde uranique avec le temps.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit, dans les dissolutions uraniques, quand elles ne contiennent pas trop d'acide libre, un précipité blanc de phosphate uranique, qui a une teinte de jaunâtre.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* en détermine un rouge-brun.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* n'en produit pas.

L'*infusion de noix de galle* en fait naître un brun foncé dans les dissolutions uraniques neutres.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine, dans les dissolutions uraniques qui ne contiennent point un excès d'acide, un précipité brun de sulfure d'urane, qui n'est point sensiblement dissous par un excès du réactif : la liqueur qui surnage ce précipité est cependant colorée en noir dans les premiers momens; mais, avec le temps, le précipité se dépose entièrement.

Le *sulfide hydrique*, tant aqueux que gazeux, ne produit pas de précipité dans les dissolutions uraniques,

La calcination à l'air décompose les sels uraniques solubles dans l'eau.

Les dissolutions des sels uraniques neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels uraniques insolubles dans l'eau se dissolvent presque tous dans l'acide chlorhydrique. Quelques-uns d'entre eux, par exemple le phosphate uranique, se comportent souvent d'une manière qui ressemble tellement à celle de l'oxyde uranique, qu'il y a eu des analyses dans lesquelles on n'a point reconnu la présence de l'acide combiné avec celui-ci. Le mieux est de dissoudre la combinaison uranique dans de l'acide chlorhydrique, de sursaturer la dissolution avec de l'ammoniaque, et d'ajouter du sulfhydrate ammonique; on fait alors digérer le précipité avec de l'acide chlorhydrique : la liqueur filtrée tient ensuite de l'oxyde uraneux en dissolution. On trouve, dans le liquide séparé du sulfure d'urane par la filtration, l'acide avec lequel l'oxyde uranique était combiné.

Au *chalumeau*, l'oxyde uranique et ses sels se reconnaissent à ce que, dissous dans le sel de phosphore, sur un fil de platine, ils lui communiquent, dans la flamme extérieure, une couleur jaunâtre ayant une forte teinte de verdâtre, qui augmente encore à tel point par le refroidissement, qu'elle finit par ne plus paraître que verte. Dans la flamme intérieure la couleur est verte. Lorsque l'oxyde uranique a été dissous dans du borax, sur un fil de platine, sa couleur devient manifestement jaune à la flamme extérieure, et verte à la flamme intérieure. L'oxyde uraneux se comporte au chalumeau comme l'oxyde uranique.

La couleur jaune des précipités que les alcalis purs et les carbonates alcalins produisent dans les dissolutions uraniques, et la manière dont celles-ci se comportent avec le sulfhydrate ammonique, distinguent tellement l'oxyde uranique dans ses dissolutions, qu'on ne peut le confondre avec aucune des bases dont il a été question précédemment.

Lorsqu'une dissolution uranique contient beaucoup de *substances organiques* non volatiles, principalement de l'acide tartrique, l'oxyde uranique n'est point précipité par les alcalis (1).

(1) Les travaux qui ont été exécutés sur l'urane dans ces derniers temps obligent à compléter ou à rectifier les notions précédentes sur les oxydes de ce corps.

On sait aujourd'hui que le corps qu'on avait jusqu'ici considéré comme un élément, comme un métal, l'urane, est un oxyde métallique; l'uranium, le véritable métal, qu'on prépare en décomposant par le potassium le chlorure d'uranium, est facile à distinguer des autres métaux par sa combustibilité toute particulière; tandis qu'il se conserve bien à l'air, à la température ordinaire, malgré son état pulvérulent, il brûle avec un très-vif éclat et une lumière très-blanche, quand il est chauffé jusqu'au rouge naissant. Ainsi, en faisant tomber au-dessus d'une bougie allumée quelques parcelles de ce métal, on les voit apparaître comme de brillantes étincelles dans l'atmosphère échauffée qui environne la flamme.

L'uranium forme cinq ou six combinaisons avec l'oxygène. Le protoxyde et le peroxyde d'uranium s'unissent seuls aux acides pour former des sels.

1° *Sous-oxyde d'uranium*, $\ddot{U}_4$ (l'équivalent de l'uranium étant 750). Cet oxyde prend naissance quand on traite par l'ammoniaque le sous-chlorure d'uranium dissous dans l'eau; il est brun au moment de sa précipitation, mais sa nuance se modifie à vue d'œil; il devient jaune verdâtre en s'oxydant aux dépens de l'eau, dont l'hydrogène se dégage. Plus tard, ce nouvel oxyde, qui n'a pas été isolé, devient brun et enfin jaune sous l'influence de l'air et de l'ammoniaque en excès : il est alors transformé en uranate d'ammoniaque.

2° *Protoxyde d'uranium*, $\dot{U}$. Cet oxyde a été considéré jusque dans ces derniers temps comme étant le métal, l'urane.

Sa couleur et son aspect varient avec la méthode employée pour l'obtenir.

Quand il provient de la réduction d'un oxyde ou d'un sel par l'hydrogène, il est brun cannelle ou marron. S'il est très-divisé, il est phosphorique; il brûle avec une faible incandescence, en se transformant en une poudre noire.

Lorsque cet oxyde a été obtenu en réduisant par l'hydrogène le chlorure double d'uranium et de potassium, ou simplement en calcinant ce sel avec

24. OXYDES DU CUIVRE.

1° Oxyde cuivreux, $\dot{C}u$.

L'oxyde cuivreux, tel qu'on le rencontre dans la nature, est d'un rouge de cuivre; pulvérisé, il a une couleur rouge de cochenille. Il ne change point à l'air. Lorsqu'on le fait rougir au contact de l'air, il se convertit en oxyde cuivrique; mais, chauffé dans des vaisseaux clos, il ne subit aucun changement, si l'on n'élève

du chlorure ammonique, il est en paillettes cristallines, noires, miroitantes, qui offrent cependant au microscope une certaine translucidité.

Le protoxyde d'uranium, préparé par voie sèche, est inattaquable, même à chaud, par les acides chlorhydrique et sulfurique étendus d'eau; ce dernier acide, étant pris à l'état concentré, le dissout; l'acide nitrique le dissout également, mais en produisant du nitrate de peroxyde d'uranium (nitrate uranique).

Les caractères attribués précédemment à la dissolution d'oxyde uraneux dans l'acide sulfurique appartiennent au sulfate et aux autres sels de protoxyde d'uranium. Cet oxyde forme, en effet, les sels verts d'uranium; à l'état d'hydrate, il est brun rougeâtre; il se dissout dans les acides dilués, en donnant des liqueurs vertes, qui finissent par devenir jaunes, au contact de l'air, parce qu'elles se transforment en sels uraniques.

La dissolution verte d'un sel de protoxyde d'uranium donne au bout de quelques temps, avec le nitrate d'argent, un précipité d'argent métallique; il se produit un sel jaune de peroxyde d'uranium.

Le protoxyde d'uranium, obtenu par la calcination de l'oxalate jaune en vase clos, ou par la réduction de l'oxyde vert par le soufre, fournit avec le nitrate d'argent du nitrate jaune uranique et de l'argent métallique.

Deutoxyde d'uranium ou *oxyde noir*, $\ddot{U}^4$. Cet oxyde s'obtient par la calcination du nitrate ou du sulfate uranique à une haute température.

Mis en contact avec les acides, il ne s'y unit pas intégralement; il donne un mélange de sels de protoxyde et de peroxyde.

On peut, en effet, le considérer comme formé de 2 équivalents de protoxyde et de 1 de peroxyde d'uranium ($2\,\dot{U} + \ddot{U}^2$).

Tritoxyde d'uranium ou *oxyde olive*, $\dddot{U}^3$. C'est encore un composé de protoxyde et de peroxyde : $\dot{U} + \dot{U}^2$. On l'obtient en soumettant au rouge naissant l'oxyde précédent à l'action de l'oxygène ou de l'air.

Sa couleur est olive foncé. Traité par l'acide sulfurique concentré, sous l'influence d'une légère chaleur, il fournit un mélange jaune verdâtre des sulfates des deux oxydes. En chauffant davantage ce mélange, il y a dégage-

pas trop la température. L'acide sulfurique étendu et d'autres acides le convertissent en cuivre métallique, qui se sépare, et en oxyde cuivrique, qui se dissout dans l'acide dont on s'est servi. Il n'y a que l'acide chlorhydrique qui, lorsqu'on en met un excès sur de l'oxyde cuivreux, le dissolve à l'état de chlorure cuivreux. La dissolution a une couleur brune, qui ne provient cependant que d'une petite quantité de chlorure cuivrique; car, quand la dissolution ne contient pas un atome de ce dernier, elle est incolore; exposée à l'air, elle se convertit peu à peu en une dissolution de chlorure cuivrique, et finit par acquérir une couleur verte. Lorsqu'on emploie moins d'acide chlorhydrique, l'oxyde cuivreux se convertit en une poudre blanche, qui est du chlorure cuivreux. La dissolution de l'oxyde cuivreux dans un excès d'acide chlorhydrique précipite, par l'addition d'une quantité convenable d'eau, du chlorure cuivreux, sous la forme de poudre blanche. La dissolution se comporte de la manière suivante avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse*, versée en petite quantité dans cette dissolution, sature l'acide libre qu'elle contient, ce qui détermine la précipitation du chlorure cuivreux, sous la forme d'une poudre blanche, car il n'est soluble que dans l'acide chlorhydrique libre. Une plus grande quantité de potasse détermine un précipité jaune-brun, qui est de l'hydrate cuivreux, et qui ne se dissout point

ment d'acide sulfureux et formation de sulfate uranique, qui est d'un jaune-clair.

Peroxyde d'uranium. Oxyde uranique, $\ddot{U}^3$. Jusque dans ces derniers temps, cet oxyde n'avait pas été obtenu à l'état de pureté; on sait qu'en traitant les dissolutions uraniques par les alcalis, le précipité retient toujours une certaine quantité du précipitant, que les lavages ne peuvent pas enlever.

M. Ebelmen a montré qu'on obtient l'oxyde uranique hydraté en exposant à la lumière solaire une dissolution d'oxalate uranique; il se dépose après quelque temps uue matière floconneuse d'un brun violacé, qui, jetée sur un filtre et exposée à l'air, se convertit rapidement en un produit d'un jaune serin, qui est l'hydrate d'oxyde uranique.

Cet hydrate, chauffé doucement, se transforme en oxyde anhydre, qui est d'un brun rouge briqueté; soumis à une température plus élevée, il passe à l'état d'oxyde vert.

Il se dissout facilement dans les acides. Les sels uraniques offrent les caractères indiqués précédemment. (E. P.)

dans un excès du réactif. Quand ce précipité reste très-long-temps exposé à l'air, il devient peu à peu d'un brun-noir, l'oxyde cuivreux se convertissant en oxyde cuivrique.

L'*ammoniaque*, mise en excès dans la dissolution du chlorure cuivreux, formerait avec elle une liqueur incolore si l'opération se faisait à l'abri de tout contact avec l'air; mais ordinairement la liqueur devient d'un bleuâtre clair, parce que la présence de l'air détermine sur-le-champ la formation d'un peu de chlorure cuivrique. Lorsqu'on laisse cette dissolution tranquille à l'air, elle devient en peu de temps d'un bleu foncé. Cette coloration part manifestement de la surface, qui est ordinairement déjà d'un bleu foncé, tandis que le reste n'est encore que d'un bleu clair. Une dissolution de potasse fait naître, dans une dissolution de chlorure cuivreux à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque, un précipité jaune-brun d'hydrate cuivreux, lorsque la quantité de l'ammoniaque ajoutée n'est pas trop considérable, proportionnellement à celle de la potasse.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit un précipité jaune de carbonate cuivreux dans les dissolutions cuivreuses.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* agit de même.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte comme l'ammoniaque pure; cependant il se manifeste de plus une effervescence due à de l'acide carbonique qui se dégage.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit, dans les dissolutions cuivreuses qui ne sont pas trop acides, un précipité blanc de phosphate cuivreux, qui, en absorbant de l'oxygène, avec le temps, devient bleu verdâtre.

Une dissolution d'*acide oxalique* détermine, dans les dissolutions cuivreuses, un précipité blanc d'oxalate cuivreux, qui devient vert bleuâtre par l'effet d'un repos prolongé.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* donne un précipité blanc, qui devient en très-peu de temps rouge-brun, lorsqu'on le laisse en contact avec l'air.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* en détermine sur-le-champ un rouge-brun.

Le *sulfhydrate ammonique* fait naître, dans les dissolutions cui-

vreuses qui ont été saturées avec de l'ammoniaque, un précipité noir de sulfure de cuivre, insoluble dans un excès du réactif.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* produit un précipité brun de sulfure de cuivre dans les dissolutions cuivreuses.

Une dissolution d'*iodure potassique* en donne un blanc d'iodure cuivreux, et la liqueur qui surnage ne contient point d'iode libre.

Les sels cuivreux solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air.

Les sels cuivreux insolubles dans l'eau se dissolvent pour la plupart dans l'acide chlorhydrique libre. L'oxyde cuivreux contenu dans cette dissolution peut aisément être converti en oxyde cuivrique par le traitement au moyen de l'acide nitrique. On verra *plus loin* (*p.* 101) quels sont les moyens à l'aide desquels on peut se convaincre de sa présence dans la dissolution.

Au *chalumeau*, l'oxyde cuivreux se comporte comme l'oxyde cuivrique, avec cette seule différence que, quand on le dissout dans du borax ou du sel de phosphore, il lui communique sur-le-champ, dans la flamme extérieure, la couleur de brun sale qui, lorsqu'on opère sur de l'oxyde cuivrique, ne se manifeste que dans la flamme intérieure.

2° Oxyde cuivrique. Cu.

L'oxyde cuivrique est pulvérulent et de couleur noire; il fond à une très-forte chaleur. Chauffé avec du charbon ou avec des corps organiques, il se réduit aisément, soit en oxyde cuivreux, soit en cuivre. Il est très-soluble dans les acides, même après avoir été rougi au feu. La dissolution a ordinairement une couleur bleue. Celle dans l'acide chlorhydrique est d'un vert d'émeraude. L'hydrate cuivrique est bleu; cependant il suffit de le dessécher avec force, à la température de l'eau bouillante, pour qu'il perde son eau et devienne noir. Les sels cuivriques sont bleus ou verts quand ils contiennent de l'eau de cristallisation; ceux qui sont anhydres ont souvent une couleur blanche, et quelques-uns sont bruns.

Une dissolution de *potasse* détermine, dans les dissolutions cuivriques, un volumineux précipité bleu d'hydrate cuivrique. Ce-

lui-ci noircit quand on le fait bouillir avec un excès de potasse, parce qu'il se convertit en oxyde cuivrique; alors aussi il se rassemble aisément au fond du vase. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution cuivreuse avec une quantité de potasse moindre que celle qui serait nécessaire pour produire une décomposition complète, on obtient, non un précipité noir, mais un précipité verdâtre-clair, de sous-sel cuivrique.

L'*ammoniaque*, versée en petite quantité dans les dissolutions cuivriques, détermine un précipité verdâtre de sous-sel cuivrique, qui se redissout très-facilement dans un excès d'ammoniaque, en produisant une liqueur bleue. La couleur bleue de ce liquide est beaucoup plus foncée que celle qu'on obtient lorsqu'au lieu d'oxyde cuivrique c'est de l'oxyde niccolique qu'on dissout dans un excès d'ammoniaque : seulement elle est beaucoup plus foncée, même quand il n'y a qu'une petite quantité d'oxyde cuivrique. Dans les cas même où la dissolution cuivrique est assez étendue pour paraître incolore, l'ammoniaque la colore encore en bleuâtre. Une dissolution de potasse pure, versée à froid dans une dissolution ammoniacale d'oxyde cuivrique, ne détermine pas sur-le-champ de précipité; mais, au bout de quelque temps, il s'en forme un bleu d'hydrate cuivrique, si la dissolution n'était pas trop étendue. Cependant, lorsqu'on fait bouillir la dissolution ammoniacale d'oxyde cuivrique avec une dissolution de potasse, il se produit un lourd précipité noir d'oxyde cuivrique, après le rassemblement total duquel, au fond du vase, la liqueur, qui auparavant paraissait d'un bleu foncé, est tout-à-fait incolore.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit, à froid, dans les dissolutions cuivriques, un précipité bleu de carbonate cuivrique, qui, par l'ébullition, devient noir et se dépose facilement.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* en détermine un verdâtre clair, qu'un excès du réactif redissout, en produisant une liqueur d'un bleuâtre clair.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* en petite quantité produit un précipité verdâtre clair de sous-sel cuivrique, qu'une plus grande quantité du réactif redissout. La liqueur paraît alors aussi bleue qu'une dissolution cuivrique à laquelle on a ajouté de

l'ammoniaque pure. Une dissolution de potasse pure, avec laquelle on la fait bouillir, y détermine également un précipité noir et pesant d'oxyde cuivrique.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître, dans les dissolutions cuivriques, un précipité blanc verdâtre de phosphate cuivrique, soluble dans l'ammoniaque, qui produit avec lui une liqueur bleue, dans laquelle une dissolution de potasse détermine, à la faveur de l'ébullition, un précipité noir et pesant d'oxyde cuivrique.

Une dissolution d'*acide oxalique* forme sur-le-champ un précipité blanc verdâtre d'oxalate cuivrique, dans une dissolution cuivrique neutre.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* donne, dans les dissolutions cuivriques, un précipité rouge-brun de cyanure ferroso-cuivrique, qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* en détermine un jaune vert de cyanure ferrico-cuivrique, qui est également insoluble dans l'acide chlorhydrique.

L'infusion de noix de galle ne produit pas de précipité dans les dissolutions cuivriques, quand elles sont exemptes de fer.

Le *sulfhydrate ammonique* fait naître, dans les dissolutions cuivriques neutres, un précipité noir de sulfure cuivrique, qui paraît brun-foncé quand il est peu abondant, et qui ne se dissout point dans un excès du réactif, non plus que dans l'ammoniaque.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* produit, dans les dissolutions cuivriques, tant neutres qu'acides, un précipité noir de sulfure cuivrique, dont les petites quantités paraissent également d'un brun foncé.

Une baguette de *zinc métallique* précipite le cuivre de ses dissolutions sous la forme d'un enduit noir.

Le *fer métallique* le précipite avec la couleur qui lui est propre. Des traces mêmes très-faibles de cuivre sont précipitées de leurs dissolutions par du fer poli, qui se recouvre d'une pellicule de cuivre rouge.

Les dissolutions cuivriques peuvent encore être reconnues à l'aide des réactifs suivans :

Une dissolution d'*iodure potassique* y produit un précipité blanc

d'iodure de cuivre, dont on ne peut bien apprécier la couleur qu'après l'avoir séparé de la liqueur colorée par l'iode mis en liberté. Ce précipité se dissout dans un excès du réactif.

Une dissolution de *chromate potassique* forme, dans les dissolutions cuivriques, un précipité rouge-brun de chromate cuivrique, qui, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque, se dissout aisément en une liqueur d'un vert d'émeraude. Ce précipité est également très-soluble dans l'acide nitrique étendu.

Les sels cuivriques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air. Cependant le sulfate cuivrique supporte cette épreuve sans se décomposer, lorsque la chaleur n'est point trop forte.

Les dissolutions des sels cuivriques neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels cuivriques insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides libres. On reconnaît dans ces dissolutions les quantités mêmes les plus faibles d'oxyde cuivrique, en précipitant ce dernier à l'état de sulfure cuivrique par la dissolution de sulfide hydrique, et essayant le précipité au chalumeau. La dissolution acide de ces combinaisons devient bleue, quand on y ajoute un excès d'ammoniaque, comme il arrive à celles d'autres sels cuivriques; une quantité d'ammoniaque inférieure à celle qui est nécessaire pour saturer l'acide, précipite le sel cuivrique insoluble de la dissolution.

Les sels cuivriques sont très-faciles à reconnaître au *chalumeau*. Dissous dans du borax et du sel de phosphore, ils forment, à la flamme extérieure, un globule d'un beau vert, et à la flamme intérieure, un globule d'un brun-rouge sale. Lorsque la quantité du sel cuivrique est très-faible, la couleur rouge-brun se manifeste aisément par une addition d'étain. Quand on opère avec du verre de borax sans addition d'étain, et qu'il y a peu d'oxyde cuivrique, ce verre prend souvent, par la flamme intérieure, de la transparence et une couleur rouge de rubis. Lorsque l'oxyde cuivrique est trop abondant, il y en a une partie que la flamme intérieure réduit à l'état métallique, tant dans le borax que dans le sel de soude. Mêlés avec de la soude et exposés à la flamme intérieure, sur du charbon, ces sels se réduisent; les moindres traces même d'un sel

cuivrique se reconnaissent de cette manière, après qu'on a enlevé le charbon par la lévigation, à la couleur qui caractérise le cuivre.

Les dissolutions cuivriques se reconnaissent très-aisément à leur manière de se comporter avec l'ammoniaque, le cyanure ferroso-potassique et le sulfhydrate ammonique. On les distingue des dissolutions niccoliques à la réaction qu'elles produisent avec une dissolution de potasse et avec celle du sulfide hydrique.

Plusieurs *substances organiques*, lorsqu'elles sont contenues dans les dissolutions de l'oxyde cuivrique, peuvent faire qu'une partie de ce dernier se réduise à l'état métallique, surtout par l'ébullition. C'est ce qui arrive principalement avec le sucre. Mais, dans les dissolutions neutres, cette dissolution a toujours lieu avec lenteur, et n'est jamais qu'incomplète; elle a lieu néanmoins avec plus de promptitude et d'une manière plus complète, dans la plupart des cas, en présence d'alcalis libres.

La manière de se comporter des dissolutions cuivriques avec les réactifs est singulièrement modifiée par les substances organiques non volatiles. Lorsque la liqueur n'est que faiblement colorée par celles-ci, la potasse qu'on y ajoute en excès ne produit pas de précipité; mais le liquide prend par-là une couleur bleue, semblable à celle qu'un excès d'ammoniaque développe dans les dissolutions cuivriques. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsque du vin blanc, une dissolution de sucre, ou une dissolution d'acide tartrique, contient une assez grande quantité de sulfate cuivrique, de vert-de-gris ou d'un autre sel de cuivre. Plus l'oxyde cuivrique est abondant dans la dissolution, plus la couleur bleue qu'elle acquiert ainsi est foncée. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution alcaline bleue de cuivre, l'oxyde cuivrique se trouve réduit dans la plupart des cas, et il se produit alors un précipité d'hydrate cuivreux jaune-brun, qui cependant a souvent une couleur rouge-brune. Quelquefois le cuivre se précipite presque entièrement, de cette manière, à l'état d'oxyde cuivreux. C'est ce qui a lieu, par exemple, lorsqu'on traite ainsi du vin blanc qui a été frelaté avec un sel de cuivre. Cependant on voit, dans beaucoup de cas, la liqueur rester bleue après l'ébullition, et alors il n'y a qu'une partie du cuivre précipitée à l'état d'oxyde cuivreux, comme, par exemple,

lorsqu'on agit sur une dissolution de sucre qui contient de l'oxyde cuivrique; et quelquefois la liqueur bleue ne change pas du tout par l'ébullition, comme il arrive entre autres aux dissolutions cuivriques qui contiennent de l'acide tartrique. Lorsque ces liqueurs ne tiennent en dissolution que des traces d'oxyde cuivrique, la présence de ce dernier ne peut point être découverte à l'aide d'une dissolution de potasse, car alors celle-ci ne détermine pas de coloration en bleu, et il ne se produit même pas par l'ébullition de précipité d'oxyde cuivreux. Quand la liqueur contenant du cuivre doit aux substances organiques une couleur très-foncée, une dissolution de potasse qu'on y verse ne peut point non plus y développer de couleur bleue; c'est ce qui arrive au vin rouge qui contient beaucoup d'oxyde cuivrique. Il se produit alors une dissolution opaque, d'un vert sale, et un précipité de même couleur; mais, par l'ébullition, il se précipite de l'oxyde cuivreux rouge-brun.

Il faut que l'oxyde cuivrique soit en assez grande quantité dans une dissolution cuivrique contenant des substances organiques non volatiles, et que la liqueur ne soit pas très-foncée en couleur, pour que l'ammoniaque qu'on y verse fasse naître une coloration en bleu. Lorsque, par exemple, du vin blanc contient une proportion assez forte d'oxyde cuivrique, et qu'on y ajoute un excès d'ammoniaque, il devient vert sale ou brun; ce n'est que quand l'oxyde cuivrique qu'il tient en dissolution est fort abondant que la liqueur prend une teinte bleue par l'alcali volatil. Quand la dissolution cuivrique a une couleur foncée due à des substances organiques, quoiqu'elle contienne d'assez grandes quantités d'oxyde cuivrique, un excès d'ammoniaque n'y peut pas produire de couleur bleue. Le vin rouge qui contient de l'oxyde cuivrique ne devient que d'un brun sale par l'ammoniaque, changement semblable à celui que le vin rouge pur éprouve par l'alcali volatil.

Un des réactifs les plus infaillibles pour découvrir promptement l'oxyde cuivrique dans les liqueurs qui contiennent beaucoup de substances organiques non volatiles, est la dissolution de cyanure ferroso-potassique. Lors même qu'une liqueur très-chargée de substances organiques ne contient que des traces extrême-

ment faibles d'oxyde cuivrique, ce réactif y détermine le même précipité rouge-brun que dans les dissolutions cuivriques pures. Mais il nécessaire pour cela que la dissolution soit neutre, ou un peu acide, et non alcaline. On peut, de cette manière, découvrir des traces très-faibles d'oxyde cuivrique dans du vin blanc, des dissolutions de sucre et autres dissolutions de substances organiques, quoique la chose ne soit possible qu'autant qu'il s'agit de liqueurs qui n'ont point une couleur foncée. Dans les liquides chargés en couleur, par exemple dans le vin rouge, on peut tout au plus, au moyen du cyanure ferroso-potassique, découvrir des quantités assez considérables d'oxyde cuivrique.

La plus sûre manière de trouver les moindres traces d'oxyde cuivrique dans des dissolutions, est de le précipiter à l'état métallique, au moyen du fer poli, par exemple d'une lame de couteau. Il faut seulement pour cela que le liquide soit neutre, ou du moins extrêmement peu acide. S'il est fortement acide, le fer en dégage beaucoup de gaz hydrogène, qui écarte de sa surface le cuivre précipité, en sorte que, quand celui-ci n'est point abondant, il ne peut former sur la lame de couteau l'enduit qui est un des meilleurs moyens de le reconnaître. De même aussi quand les liqueurs contiennent des substances organiques de toute espèce, et qu'elles sont très-foncées en couleur, même complètement opaques, la moindre quantité d'oxyde cuivrique se décèle par la pellicule de cuivre rouge dont elle recouvre le fer. Si la liqueur ne contient que très-peu d'oxyde cuivrique, l'enduit métallique ne paraît sur le fer qu'au bout de plusieurs heures. Ce moyen est encore plus sensible que le gaz sulfide hydrique pour faire apercevoir de petites quantités d'oxyde cuivrique; car le sulfide hydrique dissous dans l'eau, qu'on verse dans des dissolutions contenant, avec très-peu seulement d'oxyde cuivrique, une grande quantité de substances organiques, ou le sulfhydrate ammonique qu'on ajoute aux liqueurs alcalines, décèle bien la présence de cet oxyde par une couleur brune, et non noire; mais, pour se convaincre pleinement de la présence de l'oxyde cuivrique, il faut recueillir sur un filtre le sulfure cuivrique qui s'est précipité, et l'essayer au chalumeau, afin de constater qu'il contient du cuivre. Or il est difficile ou même impossible de séparer par la filtration

des quantités faibles de sulfure cuivrique, parce que ce corps reste fort long-temps en suspension dans les liquides contenant beaucoup de substances organiques en dissolution. En outre, il arrive souvent que la dissolution de sulfide hydrique n'indique déjà plus des traces extrêmement faibles de cuivre dissous, quand celles-ci sont encore précipitées par le fer poli. Au reste, quand une liqueur est très-foncée en couleur, on ne peut point avoir recours au sulfide hydrique liquide pour reconnaître si elle tient de l'oxyde cuivrique en dissolution.

Lorsque des substances organiques solides ou en bouillie se trouvent mêlées avec de petites quantités d'oxyde cuivrique, on les fait ordinairement digérer avec de l'acide nitrique étendu, ou aussi, dans certains cas, avec de l'acide sulfurique étendu, et l'on examine ensuite si la liqueur filtrée tient de l'oxyde cuivrique en dissolution. Mais il n'est pas possible de découvrir ainsi des traces extrêmement faibles de cet oxyde, lorsqu'elles sont mêlées avec beaucoup de substances organiques. Le mieux alors est de mêler la substance avec du carbonate sodique ou du carbonate potassique, de faire rougir le tout dans un creuset de Hesse, et de pulvériser la masse rougie; on enlève ensuite le charbon par la lévigation, et les traces de cuivre réduit restent dans le mortier. On peut de cette manière découvrir le cuivre dans des alimens pour la cuisson desquels des ustensiles en cuivre ont été employés, et dans le pain lorsqu'il a été falsifié avec de très-petites quantités de sulfate cuivrique.

La méthode et les précautions que, suivant Jacquemyns, on doit alors observer, pour constater positivement l'existence de toute trace quelconque de cuivre, sont les suivantes : on délaie la substance dans assez d'eau pour la pouvoir réduire en une pâte molle, avec laquelle on mêle le double de son poids de carbonate sodique cristallisé réduit en poudre. On introduit le mélange dans un creuset de Hesse, qu'on fait chauffer peu à peu, après l'avoir couvert, et qu'on expose pendant un quart d'heure au rouge obscur. Après le refroidissement, on pulvérise la masse carbonisée dans un mortier en agate. Pour cela, on ne prend d'abord qu'une partie de la masse, on l'humecte avec de l'eau, on la délaye avec soin, on verse de nouvelle eau dans le mortier, on

broie modérément le tout avec le pilon, et l'on décante le liquide avec circonspection. Cela fait, on pulvérise la masse restante, et l'on réitère la lévigation du charbon jusqu'à ce qu'il n'en reste plus, après quoi on trouve, au fond du mortier, de petites paillettes métalliques brillantes, qui ont la couleur du cuivre. Si, dans cette opération, on emploie moins de carbonate sodique, l'oxyde cuivrique se trouve bien réduit, mais il reste à un état de division tel, qu'il peut être enlevé avec le charbon par la lévigation. Il est nécessaire aussi de bien laisser le creuset chauffer jusqu'au rouge, parce que c'est là également un moyen de mieux réunir les parcelles de cuivre réduit. Pour empêcher qu'une partie du carbonate alcalin ne pénètre dans le fond du creuset pendant l'action de la chaleur, et n'en attaque la masse, on prend une certaine quantité de la substance dans laquelle on veut rechercher s'il existe du cuivre, et on la dépose sur le fond, sans la mêler avec du carbonate alcalin. Il ne faut pas employer un mortier en porcelaine ou en grès, à la place du mortier en agate.

D'après Kuhlmann, la meilleure manière de déterminer de petites quantités d'oxyde cuivrique dans du pain qui a été empoisonné avec un sel cuivrique, consiste à incinérer environ deux cents grammes de ce pain dans une capsule en platine. On met ensuite la cendre dans une capsule de porcelaine, on verse dessus assez d'acide nitrique pour la réduire en une bouillie liquide, et l'on chauffe le mélange jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide libre soit volatilisée. On dissout la masse dans de l'eau, et on filtre. L'oxyde cuivrique dissous par l'acide nitrique est alors facile à trouver dans la liqueur filtrée. Kuhlmann propose pour cela une dissolution de cyanure ferroso-potassique ou de sulfhydrate ammonique, après avoir, dans le cas où l'on employerait cette dernière, sursaturé la liqueur d'ammoniaque, et filtré. Mais il est mieux d'étendre convenablement la dissolution d'eau, d'en précipiter du sulfure cuivrique, à l'aide du sulfide hydrique gazeux, et d'examiner ensuite ce sulfure au chalumeau.

Dans cette méthode, la conversion du pain en cendre est une opération fort ennuyeuse. On la facilite en se servant de capsules en platine très-évasées, qui permettent un large accès à l'air pendant la combustion.

Un bon moyen préparatoire d'essayer le pain blanc qu'on soupçonne d'être empoisonné par un sel cuivrique, consiste à se servir d'une dissolution de cyanure ferroso-potassique. Le pain qu'on humecte avec ce réactif décèle la présence de l'oxyde cuivrique par la couleur rose qu'il prend. S'il s'agissait de pain noir, le changement de couleur serait trop faible pour qu'on pût s'en apercevoir.

25. OXYDE ARGENTIQUE, Ag.

A l'état de pureté, l'oxyde argentique forme une poudre d'un gris brun, qui noircit à la lumière solaire, et qui se réduit en argent, avec dégagement de gaz oxygène, lorsqu'on la fait rougir. Cet oxyde est très-soluble dans l'acide nitrique et dans quelques autres acides. Les sels argentiques sont incolores, mais ils noircissent aux rayons du soleil; quand on les en garantit, ils conservent leur couleur blanche.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions argentiques, un précipité brun-clair d'oxyde argentique, qui n'est point soluble dans un excès du réactif, mais qui se dissout quand on ajoute de l'ammoniaque.

L'ammoniaque, mise en très-petite quantité dans des dissolutions de sels argentiques neutres, détermine un précipité brun d'oxyde argentique, qu'une plus grande proportion d'ammoniaque dissout avec une facilité extrême. Lorsque la dissolution argentique contient un acide libre, et qu'on la sature avec de l'ammoniaque, il ne s'y forme pas de précipité. Une dissolution argentique à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque en excès donne un précipité blanc par la dissolution de potasse pure, lorsque l'ammoniaque ne se trouve qu'en très-faible excès.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit, dans les dissolutions argentiques, un précipité blanc de carbonate argentique, qui est soluble dans l'ammoniaque.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* en détermine un blanc de carbonate argentique, qui se dissout dans l'ammoniaque.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* en fait naître un blanc de carbonate argentique, qui est soluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *phosphate sodique* occasione, dans les dissolutions argentiques neutres, un précipité jaune de phosphate argentique basique, soluble dans l'ammoniaque : la liqueur qui surnage ce précipité rougit le papier de tournesol. Si le phosphate sodique a été fortement rougi au feu avant l'expérience, et ensuite dissous dans de l'eau, sa dissolution fait naître dans les dissolutions argentiques un précipité blanc de phosphate argentique neutre, qui est également soluble dans l'ammoniaque; et alors, la liqueur qui surnage le précipité est neutre.

Une dissolution d'*acide oxalique* détermine, dans les dissolutions argentiques neutres, un précipité blanc d'oxalate argentique, qui est soluble dans l'ammoniaque.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* en produit un blanc de cyanure ferroso-argentique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* en fait naître un rouge-brun de cyanure ferrico-argentique, qui ressemble beaucoup au précipité produit par l'ammoniaque dans les dissolutions ferriques.

L'*infusion de noix de galle* ne produit pas de précipité dans les dissolutions argentiques. Avec le temps, mais plus vite par l'action de la chaleur, l'argent se dépose de la liqueur à l'état métallique, sous la forme d'une poudre noire, ou bien il recouvre les parois du vase d'une pellicule métallique noire.

Le *sulfhydrate ammonique* donne un précipité noir de sulfure d'argent, qui est insoluble dans un excès du réactif et dans l'ammoniaque.

Le *sulfide hydrique*, dissous dans l'eau ou gazeux, donne un précipité noir de sulfure d'argent dans les dissolutions argentiques neutres, acides et ammoniacales.

Une baguette de *zinc métallique* précipite l'argent à l'état métallique de ses dissolutions; tout près du zinc, l'argent réduit est noir; à une certaine distance, il est blanc.

Les dissolutions argentiques peuvent encore être reconnues par les réactifs suivans :

L'*acide chlorhydrique* et les dissolutions des *chlorures métalliques* produisent un précipité blanc de chlorure d'argent, même dans les dissolutions argentiques fort étendues. Lorsque la dissolution

ne contient qu'une quantité extrêmement faible d'oxyde argentique, le précipité se dépose lentement, et communique alors à la liqueur une teinte opaline blanche; plus abondant, ce précipité est en flocons caséiformes. Il est insoluble dans les acides étendus. L'acide chlorhydrique concentré en dissout un peu, surtout avec le secours de la chaleur; mais l'addition de l'eau suffit pour précipiter tout ce qui a pu se dissoudre. L'ammoniaque dissout le précipité de chlorure d'argent, qu'on précipite de la dissolution en sursaturant celle-ci d'un acide étendu. Exposé à la lumière solaire, il perd très-promptement sa couleur blanche, et devient gris, ou plutôt violet, à sa surface. Il suffit cependant de le mêler avec une très-petite quantité de chlorure mercureux pour lui faire perdre la propriété d'être coloré par la lumière du soleil.

Une dissolution d'*iodure potassique* produit, dans les dissolutions argentiques, un précipité blanc, ayant une teinte de jaune, qui est de l'iodure d'argent. Ce précipité ne se dissout que très-peu dans l'ammoniaque; mais, par là, sa teinte jaunâtre fait place à une couleur blanche pure. Il est plus soluble dans un excès de dissolution d'iodure potassique. Il est insoluble dans l'acide nitrique étendu.

Une dissolution de *chromate potassique* donne un précipité rouge-brun foncé de chromate argentique, qui est soluble dans l'acide nitrique étendu, dans l'ammoniaque et dans beaucoup d'eau.

Une dissolution de *sulfate ferreux* détermine un précipité blanc, d'argent métallique, dans les dissolutions argentiques neutres.

Une dissolution de *chlorure stanneux* à laquelle on a ajouté assez d'acide chlorhydrique pour produire une liqueur claire, fait naître un précipité blanc, de chlorure argentique, quand on la verse en petite quantité dans une dissolution argentique. Si l'on emploie davantage de chlorure stanneux, l'argent se trouve réduit, et il se précipite sous la forme d'une poudre d'un brun noir, qui n'occupe qu'un petit volume.

Les précipités blancs ou peu colorés de l'argent se distinguent encore d'une manière toute spéciale par la propriété qu'ils ont de noircir très-promptement à la surface, quand on les expose à la lumière tandis qu'ils sont humides. Celui de tous qui subit le plus facilement cette altération est le précipité produit dans les dissolu-

tions argentiques par l'acide chlorhydrique et les dissolutions de chlorures métalliques. Elle est peu ou presque pas sensible dans les précipités qui doivent naissance aux dissolutions d'iodure potassique et de phosphate sodique.

Les sels argentiques solubles dans l'eau se décomposent quand on les rougit au feu.

Les dissolutions des sels argentiques neutres n'altèrent pas la couleur du papier de tournesol.

Les sels argentiques insolubles dans l'eau se dissolvent presque tous dans l'acide nitrique. On reconnaît la présence de l'oxyde argentique dans cette dissolution acide par le moyen de l'acide chlorhydrique, qui produit un précipité de chlorure argentique non susceptible de se dissoudre dans les acides.

Au *chalumeau*, les sels argentiques se réduisent très-promptement en argent métallique, lorsqu'on a eu soin de les mêler avec de la soude. Ce caractère les fait reconnaître sans peine. Dissous dans le borax ou le sel de phosphore, à l'aide de la flamme extérieure, ils donnent un vert de couleur d'opale.

Les dissolutions argentiques se reconnaissent très-facilement au précipité que l'acide chlorhydrique y détermine, et qui diffère de tous les autres, en ce qu'il est soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans les acides étendus.

La présence de *substances organiques* non volatiles n'empêche pas l'acide chlorhydrique de précipiter les dissolutions argentiques.

26. OXYDES DU MERCURE.

1° Oxyde mercureux, $\dot{H}$.

L'oxyde mercureux pur est noir. A une chaleur très-douce, il se convertit en mercure métallique et oxyde mercurique : une plus forte chaleur réduit aussi ce dernier en oxygène et en mercure métallique. Il se convertit aussi très-souvent en mercure et en oxyde mercurique quand on le traite par divers acides, surtout en présence d'un alcali libre. La meilleure manière d'obtenir une dissolution d'oxyde mercureux, consiste à traiter un excès du métal par l'acide nitrique. Les sels mercureux neutres sont blancs. A l'état basique, ils ont souvent une couleur jaunâtre. Quelques-uns

d'entre eux ne se dissolvent que partiellement dans l'eau, qui s'empare d'un sur-sel et laisse un sous-sel ; le nitrate mercureux neutre est dans ce cas.

Les dissolutions mercureuses se comportent comme il suit avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse* y produit un précipité noir d'oxyde mercureux, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* y fait également naître un précipité noir, qui ne se redissout pas dans un excès d'alcali volatil.

Une dissolution de *carbonate potassique* donne un précipité jaune sale, qui noircit par l'ébullition, et qui est presque soluble dans un grand excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* occasione un précipité blanc de carbonate mercureux, qui noircit par l'ébullition, en dégageant du gaz acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* produit, quand on la verse en petite quantité, un précipité gris, et, lorqu'on en met une plus grande proportion, un précipité noir.

Une dissolution de *phosphate sodique* en donne un blanc de phosphate mercureux.

Une dissolution d'*acide oxalique* en fait également naître un blanc d'oxalate mercureux.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* occasione un précipité gélatineux blanc de cyanure ferroso-mercureux.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* en produit un rouge-brun de cyanure ferrico-mercureux, qui devient blanc avec le temps.

L'*infusion de noix de galle* faire naître un précipité jaunâtre clair.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine sur-le-champ un précipité noir de sulfure de mercure, qui est insoluble dans un excès du réactif et dans l'ammoniaque. Ce précipité se dissout dans une dissolution de potasse pure, en laissant une poudre noire, qui est du mercure métallique, et qu'on peut reconnaître pour telle à la loupe, lorsqu'après l'avoir recueillie sur un filtre de papier gris, on la frotte avec une baguette de verre. Si l'on sursature la liqueur filtrée au moyen d'un acide, il s'y forme un précipité noir de sulfure de mercure.

Le *sulfide hydrique*, dissous dans l'eau ou gazeux, détermine

sur-le-champ un précipité noir de sulfure de mercure dans les dissolutions mercureuses neutres ou acides. La formation de ce précipité a lieu même quand on emploie beaucoup moins de gaz sulfide hydrique qu'il n'en faut pour décomposer complètement le sel mercureux.

Une baguette de *zinc métallique* précipite le mercure, à l'état métallique, sous la forme d'une pellicule grise, qui est un amalgame de zinc et de mercure.

Les dissolutions mercureuses peuvent encore être reconnues avec le secours des réactifs suivans :

L'*acide chlorhydrique* et les dissolutions des *chlorures métalliques* produisent, même lorsqu'on les verse en aussi petite quantité que possible dans les dissolutions mercureuses, un précipité blanc de chlorure mercureux, qui est insoluble dans les acides simples, et que l'ammoniaque convertit en un précipité noir.

Une dissolution d'*iodure potassique* en détermine un jaune-verdâtre d'iodure mercureux, qui noircit quand on ajoute davantage de réactif, dans un excès duquel il se dissout.

Une dissolution de *chromate potassique* en donne un rouge de chromate mercureux.

Une goutte d'une dissolution mercureuse qu'on laisse tomber sur du *cuivre* poli, et qu'on frotte quelque temps après avec du papier, laisse sur le métal une tache comme argentée, qui disparaît par la chaleur rouge.

Les sels mercureux solubles dans l'eau se volatilisent par l'action de la chaleur rouge, qui les décompose.

La même chose arrive à la plupart des combinaisons mercureuses insolubles dans l'eau. Le chlorure et le bromure mercureux se volatilisent sans se décomposer.

Les dissolutions des sels mercureux rougissent le papier de tournesol.

Les sels mercureux insolubles dans l'eau sont, pour la plupart, dissous par l'acide nitrique étendu. L'acide chlorhydrique détermine également, dans ces dissolutions acides, un précipité blanc de chlorure mercureux, que l'ammoniaque ne dissout point, mais noircit.

Lorsqu'on mêle des sels mercureux avec de la soude sèche ou

d'autres substances basiques, dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, et qu'on les fait rougir au *chalumeau*, le mercure se sublime sous la forme d'un enduit gris, dans lequel des globules mercuriels bien visibles se forment pour peu qu'on y touche avec une baguette de verre. On peut par là découvrir les plus petites quantités de sel mercureux. Cependant lorsqu'on traite ainsi du chlorure ou du bromure mercureux avec de la soude bien sèche, la chaleur peut en volatiliser une quantité considérable sans qu'elle ait été décomposée. Pour parer à cet inconvénient, on humecte très-légèrement le mélange avant de le chauffer.

Les sels mercureux sont très-aisés à reconnaître, dans leurs dissolutions, par la manière dont ils se comportent avec l'acide chlorhydrique, le précipité que ce réactif y détermine étant insoluble dans les acides étendus, et noirci par l'ammoniaque, ce qui le distingue de celui auquel l'acide chorhydrique donne naissance dans les dissolutions argentiques. Par la voie sèche, il est très-facile de constater la présence du mercure par l'apparition de globules mercuriels.

2° Oxyde mercurique, $\dot{H}g$.

L'oxyde mercurique pur est ordinairement cristallin, et alors il a une couleur rouge de brique; il devient jaunâtre quand on le réduit en poudre très-fine. Il n'est pas entièrement insoluble dans l'eau. A une faible chaleur, il noircit, mais il reprend sa couleur rouge briquetée par le refroidissement. Une chaleur plus forte le décompose en gaz oxygène et en mercure métallique. L'action prolongée de la lumière le noircit un peu à la surface. Lorsqu'il est mêlé avec du suroxyde plombeux, et qu'on chauffe le tout dans un petit tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, jusqu'à ce que l'oxyde mercurique soit complètement décomposé, il reste de l'oxyde plombique fondu. Si, au contraire, l'oxyde mercurique se trouve mêlé avec de la brique pilée, cette dernière reste sans éprouver de changement, lorsqu'on fait chauffer le mélange.

L'oxyde mercurique est très-soluble dans les acides. Lorsqu'il est frelaté par du minium, la dissolution dans l'acide nitrique donne lieu à la formation d'oxyde plombique brun (p. 85), ce qui fait aisément découvrir la fraude. Les sels mercuriques

neutres sont incolores; les basiques ont souvent une couleur jaunâtre.

Une dissolution de *potasse* détermine, dans les dissolutions mercuriques, un précipité jaune d'hydrate mercurique, qui est insoluble dans un excès du réactif. Lorsqu'on verse trop peu de potasse dans la liqueur, le précipité a une teinte qui se rapproche davantage du rouge-brun, et il consiste en un sel basique. Si la dissolution mercurique contient du chlorure ammonique, la potasse y fait naître un précipité blanc, qui a la même composition que celui auquel l'ammoniaque donne naissance dans les dissolutions de chlorure mercurique. Si elle contient une très-grande quantité d'acide libre et peu seulement d'oxyde mercurique, un excès de potasse ne produit pas de précipité, ou n'en fait naître un faible qu'au bout d'un certain laps de temps.

L'ammoniaque donne lieu à un précipité blanc, qui est insoluble dans un excès d'alcali volatil.

Une dissolution de *carbonate potassique* en détermine un rouge-brun, qui est insoluble dans un excès du réactif, et dont la couleur n'est point altérée par cet excès du réactif. Il se compose d'un sel mercurique basique. Quand une dissolution de chlorure mercurique a été précipitée par une dissolution de carbonate potassique, le précipité est formé d'une combinaison d'oxyde mercurique et de chlorure mercurique. Si la dissolution mercurique contient du chlorure ammonique, celle de carbonate potassique y produit un précipité blanc, qui a la même composition que celui auquel l'ammoniaque donne naissance lorsqu'on la verse immédiatement dans des dissolutions de chlorure mercurique.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* donne, avec dégagement de gaz acide carbonique, un précipité brun-rouge, dans celles du sulfate et du nitrate mercuriques. Ce précipité est un sel basique. Une dissolution de chlorure mercurique n'est point troublée de prime abord par celle du bicarbonate potassique; mais, au bout de quelque temps, il s'y dépose un précipité rouge-brun foncé.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* produit, dans les dissolutions mercuriques, un précipité blanc, dont la constitution est

la même que celle du précipité déterminé par l'ammoniaque dans ces mêmes dissolutions.

Une dissolution de *phosphate sodique* en donne un blanc de phosphate mercurique, dans celles du sulfate et du nitrate mercuriques, mais ne trouble que très-légèrement celle du chlorure mercurique.

Une dissolution d'*acide oxalique* produit un précipité blanc d'oxalate mercurique dans celles du nitrate et du sulfate mercuriques, mais n'en détermine point dans celle du chlorure mercurique.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* donne, dans les dissolutions mercuriques, un précipité blanc, qui, par l'effet d'un long repos, prend une teinte bleue, due à ce qu'il se forme du bleu de Prusse, tandis que du cyanure mercurique reste en dissolution dans la liqueur.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* produit un précipité jaune dans celles du nitrate et du sulfate mercuriques, mais n'en donne point dans celle du chlorure mercurique.

L'*infusion de noix de galle* ne fait pas naître de précipité dans les dissolutions mercuriques.

Le *sulfhydrate ammonique*, versé en petite quantité dans les dissolutions mercuriques, y produit un précipité noir, de sulfure de mercure, qui devient parfaitement blanc lorsqu'on l'agite avec le sel mercurique dissous que le réactif n'a pu décomposer, et qui reste fort long-temps en suspension dans la liqueur. Ce précipité blanc est une combinaison du sulfure de mercure avec le sel mercurique contenu dans la dissolution. Si l'on ajoute peu à peu une nouvelle quantité de sulfhydrate ammonique, la couleur du précipité devient un mélange de blanc et de noir. Les divers mélanges de la combinaison précitée avec du sulfure de mercure donnent lieu à des précipités, qui peuvent même paraître d'un rouge-brun au commencement. Quand on a mis un excès de réactif, le précipité est complètement noir, et, après que la combinaison précitée a été décomposée en totalité par le sulfhydrate ammonique, il ne consiste plus qu'en sulfure de mercure, qui est absolument insoluble à froid dans un excès de sulfhydrate ammonique. Il n'est pas soluble non plus dans l'ammoniaque; mais une dissolution de potasse

le dissout complètement, si toutefois on n'a pas préalablement versé trop peu de sulfhydrate ammonique : il se précipite de cette dernière dissolution quand on la sursature avec un acide.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* se comporte de même avec les dissolutions mercuriques acides et neutres; cependant les phénomènes sont alors plus faciles à observer que quand on opère avec du sulfhydrate ammonique.

Le zinc métallique produit le même effet dans les dissolutions mercuriques que dans les dissolutions mercureuses.

Les dissolutions mercuriques peuvent encore être reconnues à l'aide des réactifs suivans :

Une dissolution d'*iodure potassique* y produit un précipité rouge de cinabre, d'iodure mercurique, qui est soluble dans un excès du réactif, ainsi que dans un excès de la dissolution mercurique et dans l'acide chlorhydrique.

Une dissolution de *chromate potassique* détermine un précipité jaune-rouge de chromate mercurique, dans les dissolutions mercuriques qui ne sont pas très-étendues.

Les dissolutions mercuriques se comportent, à l'égard du *cuivre* métallique, de même que les dissolutions mercureuses.

Les sels mercuriques solubles et insolubles dans l'eau se volatilisent, comme les sels mercureux, quand on les fait rougir au feu, et subissent alors une décomposition. Le chlorure, le bromure et l'iodure mercuriques se subliment sans se décomposer.

Les dissolutions des sels mercuriques neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels mercuriques insolubles dans l'eau sont presque tous solubles dans les acides. La meilleure manière de constater la présence de l'oxyde mercurique dans cette dissolution acide est d'y ajouter peu à peu une solution aqueuse de sulfide hydrique. S'il reste encore de l'oxyde mercurique non décomposé dans la liqueur, ce réactif y produit, par l'agitation, un précipité blanc, qui demeure long-temps en suspension, et qui, par un excès de sulfide hydrique liquide, se convertit en un précipité noir et pesant.

Les sels mercuriques se réduisent aisément, comme les sels mercureux, quand on les traite *au chalumeau*, après les avoir mêlés avec de la soude. Le chlorure, l'iodure et le bromure mercuriques

peuvent, mêlés avec de la soude, se volatiliser en partie, sans se décomposer, quand on les chauffe, ce qu'on parvient assez facilement à éviter en humectant très-légèrement le mélange avant de le soumettre à l'action de la chaleur. Quand on fait chauffer sur du charbon, au chalumeau, de l'oxyde mercurique qui a été frelaté par du minium ou de la brique pilée, du plomb ou de la brique reste sur le charbon, ce qui fait aisément découvrir la fraude.

Les sels mercuriques sont reconnaissables à la réaction qu'ils produisent avec le sulfhydrate ammonique, ou mieux encore, parce que ce sel est trop concentré, à la manière dont ils se comportent avec la dissolution du sulfide hydrique. Par la voie sèche, l'apparition des globules de mercure y décèle très-aisément l'existence de ce métal.

La présence de *substances organiques* qui ne sont pas susceptibles de se volatiliser sans éprouver de décomposition, change beaucoup, même lorsque la liqueur n'est pas du tout colorée par elles, la manière dont les dissolutions de l'oxyde mercurique et celle du chloride mercurique se comportent avec les réactifs qui viennent d'être passés en revue. Si l'on ajoute, par exemple, du sucre ou des acides organiques non volatils à une dissolution mercurique, une dissolution de potasse qu'on y verse ensuite en excès n'y produit pas sur-le-champ de précipité lorsque la liqueur ne contient que peu d'oxyde mercurique; dans une dissolution concentrée de ce dernier, il s'en forme d'abord un de couleur jaune sale; mais, dans l'un et l'autre cas, il se dépose au bout d'un certain laps de temps un sédiment noir et pesant, qui contient de l'oxyde mercureux et beaucoup de mercure métallique. L'apparition de ce précipité noir est déterminée de suite par l'ébullition. Les mêmes phénomènes s'observent quand, au lieu de potasse, on prend une dissolution de carbonate sodique ou de carbonate potassique. Sans l'addition d'un alcali, la réduction du mercure ne s'effectuerait pas. L'ammoniaque ne fait naître, dans ces dissolutions mercuriques, qu'un précipité blanc, qui conserve sa couleur avec le temps, et qui ne noircit qu'en partie par l'ébullition.

On entend souvent dire que l'action des substances organiques sur la dissolution de chlorure mercurique donne naissance à du chlorure mercureux et à du mercure métallique. En supposant

que le cas arrive, il est rare; car ce n'est que par l'addition d'un alcali fixe qu'a lieu la réduction du chlorure mercurique en oxyde mercureux et en métal. Souvent une dissolution de chlorure mercurique produit des précipités blancs dans des dissolutions de substances organiques; mais ces précipités consistent ordinairement en une combinaison de la substance organique avec de l'oxyde mercurique, et ils ne contiennent pas de chlorure mercureux, comme on l'admet fréquemment. Par l'addition d'un alcali, au contraire, ils sont, surtout avec le secours de la chaleur, réduits en oxyde mercureux et mercure.

Lorsque les dissolutions mercuriques doivent une couleur très-foncée à des substances organiques, par exemple lorsqu'elles contiennent du vin rouge, les dissolutions de potasse y produisent sur-le-champ des précipités foncés, diversement colorés, qui, par le repos, ou plus rapidement encore par l'ébullition, deviennent noirs, et contiennent de l'oxyde mercureux et du mercure métallique. Du vin blanc qui tient beaucoup de chlorure mercurique en dissolution, est coloré en brun-rouge par la dissolution de potasse, sans qu'il se manifeste sur-le-champ de précipité; ce n'est qu'après un laps de temps assez long, ou, plus rapidement encore, par l'ébullition, qu'on voit paraître un précipité brun-rouge sale, et enfin un précipité gris.

Quand on verse du sulfhydrate ammonique ou de la dissolution de sulfide hydrique en excès dans des dissolutions mercuriques chargées d'une grande quantité de substances organiques, il y a certains cas dans lesquels on ne voit pas apparaître de précipité noir de sulfure de mercure. Le précipité qui se produit est souvent jaune ou brun, suivant la nature diverse des substances organiques, et ce n'est que quand on vient à ajouter de l'ammoniaque qu'il prend une teinte noire. Mais, même lorsqu'il s'opère de suite un précipité noir de sulfure de mercure, ce précipité est ordinairement difficile à remarquer dans les liquides très-chargés en couleur. Pour se convaincre pleinement de la présence du mercure, il faut recueillir le précipité de sulfure sur un filtre, le faire sécher, le mêler avec de la soude, et le réduire en métal dans un petit tube de verre soudé à l'une de ses extrémités. Mais comme le sulfure de mercure peut rester long-temps en suspension dans la liqueur,

lorsque celle-ci contient certaines substances organiques, et qu'alors il est difficile, souvent même impossible, de le recueillir sur un filtre, on ne doit, dans ce cas, se servir du gaz sulfide hydrique, pour opérer la précipitation, que quand la quantité de mercure dissous est très-considérable. Le moyen le plus sûr pour découvrir une petite quantité de mercure dans de pareilles liqueurs, consiste à y plonger une feuille de cuivre poli. La liqueur doit être neutre, ou n'être pas trop acide; mais le mercure peut aussi être précipité d'un liquide alcalin par le cuivre. Du reste, peu importe que la dissolution soit très-chargée en couleur, et qu'elle contienne des substances organiques de telle ou telle nature. Quelque faibles que soient les traces de mercure qui s'y trouvent dissoutes, le cuivre se couvre, au bout de quelque temps, d'un enduit gris, qui, lorsqu'on le frotte avec du papier, communique à la surface du métal un brillant argentin, qu'une légère chaleur dissipe bientôt. Lorsque la quantité de mercure tenue en dissolution est extrêmement peu considérable, l'argentation apparente du cuivre est elle-même moins prononcée, car la couleur du cuivre perce à travers. Dans ce cas, il faut faire reparaître la couleur du cuivre sur quelques points par l'action de la chaleur, ce qui donne plus d'intensité à la teinte argentine de ceux qui n'ont point été chauffés.

Pour découvrir des traces extrêmement faibles d'un sel mercurique dans un liquide quelconque, on se sert, d'après J. Smithson, de la méthode suivante: on prend une languette de feuille d'or pur, ou un fil d'or un peu gros, autour duquel on roule en spirale une bandelette mince d'étain laminé, et on plonge le tout dans la liqueur qu'on veut essayer, après l'avoir rendue acide par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Au bout de quelque temps, de plusieurs heures s'il n'y a qu'une petite quantité de sel mercurique dans la dissolution, le mercure s'est précipité sur l'or, et l'a blanchi, ce qui décèle sa présence. Il suffit ensuite de chauffer l'or pour se convaincre, par la volatilisation du mercure, que c'était réellement à ce métal qu'on avait affaire; l'or reprend sa couleur jaune naturelle.

Quoique à l'aide de cette méthode on puisse découvrir des quantités extrêmement faibles de mercure, Orfila pense qu'elle est

susceptible d'induire quelquefois en erreur. Avec le temps, il se dissout un peu d'étain, qui bientôt se réduit, et blanchit l'or, même en l'absence de mercure. Lorsqu'ensuite on chauffe cet or blanchi, il peut parfois recouvrer sa couleur jaune. Il convient donc de ne pas le soumettre à la chaleur, mais de le faire digérer avec un peu d'acide chlorhydrique concentré. Si la couleur blanche de l'or tenait de l'étain réduit, celui-ci est dissous par l'acide, et la couleur jaune reparaît; si cette couleur dépendait du mercure, elle ne disparaît point ; alors on retire l'or de l'acide, on l'introduit dans un étroit tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, et on le chauffe : il se sublime un peu de mercure, et l'or recouvre sa couleur jaune.

Cette manière de réduire le mercure dissous dans des liquides peut être employée avec avantage quand ceux-ci tiennent en dissolution beaucoup de substances organiques, auxquelles ils doivent une couleur extrêmement foncée.

Lorsque de l'oxyde mercurique se trouve contenu dans des substances organiques solides ou en bouillie qui sont insolubles dans l'eau, il faut, dans certains cas, essayer si l'on ne parviendra point à les dissoudre par l'ammoniaque. Ainsi, par exemple, les dissolutions de chlorure mercurique donnent, avec les dissolutions d'albumine, un précipité qui est insoluble dans l'eau, mais qui se dissout très-aisément dans l'ammoniaque, de même que dans une dissolution de potasse. Le sulfhydrate ammonique, versé dans cette liqueur ammoniacale, en précipite bien le mercure à l'état de sulfure; mais celui-ci reste très-longtemps en suspension, et l'on ne peut presque point parvenir à le séparer, afin de le faire sécher et de le soumettre à l'action du chalumeau, pour essayer s'il contient du mercure. Il vaut donc beaucoup mieux plonger dans la dissolution ammoniacale une feuille de cuivre polie, qui en sépare le mercure à l'état métallique, tout comme elle ferait dans une dissolution neutre ou peu acide, et qui s'en couvre à la surface, de manière à offrir un enduit gris qui prend le brillant de l'argent quand on le frotte avec du papier. On peut de cette manière découvrir des traces même très-faibles de mercure dans la dissolution ammoniacale. C'est peut-être aussi la meilleure méthode qu'on puisse employer pour constater la présence du mercure dans du

sang avec lequel une certaine quantité de ce métal aurait été mêlée, puisque tous les principes constituans du sang sont solubles dans un excès d'ammoniaque.

Il ne faut pas, dans ces expériences, se servir d'une dissolution de potasse en place d'ammoniaque. La présence du mercure dans une dissolution de potasse, même lorsque la liqueur est parfaitement claire, ne saurait être reconnue à l'aide du sulfhydrate ammonique, parce que le sulfure de mercure qui résulte de la réaction reste dissous quand il y a assez de potasse (p. 113). Une feuille de cuivre plongée dans une semblable dissolution en précipite également le mercure, mais moins bien que d'une liqueur ammoniacale.

Lorsque la substance organique qui contient du mercure n'est soluble ni dans l'eau ni dans l'ammoniaque, on a coutume de la mettre en digestion avec de l'acide nitrique, afin de découvrir la présence du mercure dans la dissolution nitrique. Mais cette méthode entraîne souvent des inconvéniens, surtout lorsque la substance organique est fort abondante et le mercure qu'elle contient en très-petite quantité. Il vaut donc mieux, en pareil cas, recourir à la suivante : on mêle la substance sèche avec environ le tiers ou le quart de son poids de carbonate sodique ou de carbonate potassique, et l'on introduit le mélange dans une cornue, qui ne doit en être remplie qu'à peu près jusqu'au quart de son contenu ; on verse alors assez d'eau dessus, pour pouvoir le réduire en bouillie en secouant la cornue. Lorsqu'il s'agit de rechercher si une substance en bouillie contient du mercure, on la mêle avec du carbonate alcalin, et on la fait ensuite sécher à une douce chaleur, afin de pouvoir faire entrer la masse sèche dans la cornue. On fait communiquer le col de cette cornue avec un récipient, par le moyen d'un bouchon de liége percé, qui n'interdise pas tout accès à l'air, et on chauffe peu à peu la cornue jusqu'à ce que son fond devienne rouge. La meilleure manière de chauffer le mélange, quand, la substance qu'on se propose d'examiner étant peu abondante, on peut faire l'expérience dans une petite cornue, consiste à se servir d'une lampe à esprit de vin à double courant d'air ; si l'on opère sur des quantités plus considérables, on est naturellement obligé d'avoir recours au feu de charbon. La masse se bour-

soufle ordinairement beaucoup, et l'on est par conséquent obligé de veiller à ce qu'elle ne déborde pas. Après le refroidissement, on coupe le col de la cornue immédiatement auprès de sa voûte, et on le fend également dans le sens de sa longueur. L'intérieur en est couvert d'une huile empyreumatique brune et visqueuse. A environ un pouce de la voûte de la cornue, on découvre de petits globules de mercure. Le meilleur moyen de les reconnaître consiste à frotter avec le doigt l'endroit où l'on croit en apercevoir; il est alors facile de les distinguer sur le doigt, soit à la vue simple, soit, mieux encore, avec le secours de la loupe. Cette précaution est nécessaire, parce que, quand on manque de pratique, on pourrait prendre pour des globules de mercure de petites bulles d'air enfermées dans l'huile empyreumatique. Si la matière organique ne contenait que de très-petites quantités de mercure, on trouve tout le métal dans le col de la cornue, et il n'y en a point dans l'huile empyreumatique que renferme le récipient. Cette méthode donne des résultats plus exacts qu'on ne le croit ordinairement. Si l'on ne trouvait pas de mercure dans le col de la cornue, on pourrait faire digérer l'huile du récipient et les morceaux du col, avec l'huile qui y adhère, dans de l'acide nitrique, afin de chercher ensuite le mercure dans la dissolution nitrique. Cependant si l'on a opéré avec beaucoup de circonspection, et qu'il n'y ait point de globules de mercure dans le col de la cornue, on parviendra rarement à constater la présence de ce métal dans la dissolution nitrique.

Quand une substance organique sèche est mêlée avec du chlorure mercurique, il devient souvent nécessaire, pour reconnaître la présence de ce dernier, de l'extraire au moyen de l'eau ou de l'alcool; on parvient alors facilement à constater sa présence dans la dissolution aqueuse ou alcoolique, en ayant recours aux réactifs qui ont été précédemment indiqués. On emploie de l'eau pour extraire le chlorure mercurique, quand la substance organique est insoluble dans ce liquide, et de l'alcool, au contraire, lorsque celui-ci n'exerce pas d'action sur la substance organique. Si cette dernière est également insoluble dans l'alcool et dans l'eau, on accorde la préférence à l'alcool, parce que le chlorure mercurique s'y dissout bien mieux que dans l'eau.

27. OXYDES DU PLATINE.

1° Oxyde platineux, $\ddot{P}t$.

L'oxyde platineux, à l'état d'hydrate, est noir. Le chlorure platineux, qui y correspond, est brun foncé. Ce dernier est insoluble dans l'eau, mais soluble dans une dissolution de chlorure platinique et dans l'acide chlorhydrique. Quand on le chauffe avec de l'eau régale, il se convertit en chlorure platinique. Sa dissolution dans l'acide chlorhydrique se comporte comme celles de l'oxyde platineux dans les acides.

Une dissolution de *potasse*, qu'on verse en excès dans ces dissolutions, n'y produit pas de précipité. Cependant si la liqueur contient un peu de chlorure platinique, il se forme un précipité jaune; peu considérable, de chlorure platinico-potassique.

L'*ammoniaque*, mise en excès dans une dissolution de chlorure platineux, détermine un précipité vert et cristallin de chlorure platinoso-ammonique; la liqueur qui surnage est limpide comme de l'eau.

Une dissolution de *carbonate potassique* fait naître, dans les dissolutions de chlorure platineux, un précipité brunâtre, qui ne se dépose qu'au bout de quelque temps. La liqueur qui surnage reste colorée en rouge-brun, et par l'effet d'un long repos elle noircit beaucoup à partir de la surface.

Une dissolution de *carbonate sodique* se comporte comme une dissolution de carbonate potassique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* ne produit pas de précipité dans celle du chlorure platineux.

Une dissolution de *phosphate sodique* n'en détermine pas non plus, même après qu'on a neutralisé l'acide chlorhydrique libre par de la potasse.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne fait point naître de précipité dans les dissolutions de chlorure platineux.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* n'en produisent pas non plus.

Une dissolution de *chlorure mercurique* n'en donne également point.

Une dissolution de *nitrate mercureux* en produit un noir.

Une dissolution de *sulfate ferreux* ne donne pas de précipité dans celle du chlorure platineux.

Le *chlorure stanneux* colore la dissolution du chlorure platineux en rouge-brun, sans faire naître de précipité.

Une dissolution d'*iodure potassique* communique d'abord une teinte de rouge-brun foncé à la dissolution de chlorure platineux; mais, au bout de quelque temps, il se produit un précipité noir, ayant l'éclat métallique, et la liqueur se décolore.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* brunit les dissolutions neutres et acides de chlorure platineux; cependant ces deux réactifs y déterminent au bout de quelque temps un précipité noir de sulfure de platine.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans la dissolution de chlorure platineux, après qu'elle a été saturée par la potasse, un précipité brun-noir de sulfure de platine, qui est soluble dans un assez grand excès du réactif. La dissolution a une couleur brune-rouge foncée.

Les dissolutions du chlorure platineux sont surtout faciles à reconnaître au précipité vert que l'ammoniaque y fait naître. Quand on les chauffe avec de l'eau régale, le chlorure platineux se convertit en chlorure platinique, dont les moyens qui seront indiqués plus loin dénotent aisément l'existence.

Lorsque des *substances organiques* non volatiles se trouvent dans la dissolution de chlorure platineux, celle-ci n'éprouve d'abord aucun changement de la part du carbonate potassique ou sodique qu'on y verse; mais au bout de quelque temps elle se colore en noir. La manifestation du précipité vert caractéristique, lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans la dissolution du chlorure platineux, n'est point empêchée par la présence de substances organiques non volatiles.

2° Oxyde platinique, $\ddot{P}t$.

L'oxyde platinique ne se présente probablement jamais à l'état de pureté dans les recherches analytiques. L'hydrate platinique constitue une poudre d'un brun-rougeâtre, qui, lorsqu'on la chauffe, devient d'un brun foncé ou presque noire, et abandonne

de l'eau. A une chaleur plus forte encore, l'hydrate dégage du gaz oxygène, et se réduit en platine métallique. En se combinant avec les acides, il forme des sels de couleur jaune ou rouge; mais il a aussi une assez grande affinité pour les corps basiques, et se combine avec les alcalis. Le chlorure platinique, qui y correspond, forme une masse saline d'un rouge-brun foncé, qui se convertit en chlorure platineux quand on la chauffe à peu près jusqu'au degré de fusion de plomb, et en platine métallique lorsqu'on pousse plus loin la chaleur : dans les deux gaz, du chlore gazeux se dégage. Lorsqu'on ne chauffe pas le chlorure platinique assez pour qu'il se convertisse entièrement en chlorure platineux, il se dissout d'une manière complète dans l'eau, à laquelle il communique une teinte brune tellement foncée, que la dissolution paraît opaque. Cette liqueur est une dissolution de chlorure platineux dans du chlorure platinique.

Le chlorure platinique est soluble dans l'eau et dans l'alcool, qu'il colore en brun foncé. La dissolution a de la ressemblance avec celle du chlorure ferrique neutre. Elle conserve une couleur fort intense, alors même qu'elle est assez étendue pour ne plus donner de précipité par une dissolution de chlorure potassique. La dissolution dans l'eau se comporte avec les réactifs de même que la dissolution du platine dans l'eau régale, qui contient du chlorure platinique.

Une dissolution de *potasse* y produit un précipité jaune de chlorure platinico-potassique, surtout lorsqu'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, pour convertir la potasse en chlorure potassique. Le précipité n'est pas sensiblement soluble dans les acides libres, mais il se dissout, à l'aide de la chaleur, dans un excès de potasse, et ne se sépare pas de la liqueur par le refroidissement; il reparaît lorsqu'on sursature cette dernière avec de l'acide chlorhydrique. Il ne se dissout que dans une très-grande quantité d'eau.

L'*ammoniaque* détermine, dans les dissolutions de chlorure platinique, surtout lorsqu'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, pour convertir l'ammoniaque en chlorure ammonique, un précipité jaune, semblable à celui que les dissolutions de potasse font naître, et qui ne se dissout pas dans un acide libre. Ce précipité consiste en une combinaison de chlorure platinique et de chlorure

ammonique. Il se dissout dans une très grande quantité d'eau. Il est soluble aussi à chaud dans un excès d'ammoniaque, et l'acide chlorhydrique dont on sursature cette dissolution y occasione un précipité blanc.

Une dissolution de *carbonate potassique* donne, dans les dissolutions platiniques, surtout lorsqu'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, pour convertir la potasse en chlorure potassique, un précipité jaune de chlorure platinico-potassique, qui ne se dissout pas dans un excès du réactif, même avec le concours de la chaleur.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate sodique* ne produit pas, à froid, de précipité dans les dissolutions de chlorure platinique, même lorsqu'elle reste long-temps en contact avec elles. Cependant si l'on fait bouillir le mélange pendant long-temps, il se forme un précipité jaune-brun de platinate sodique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte comme celle de carbonate potassique. Le précipité jaune qui se forme est une combinaison de chlorure platinique et de chlorure ammonique.

Une dissolution de *phosphate sodique* ne donne pas de précipité.

Une dissolution d'*acide oxalique* n'en produit pas non plus.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* en occasione un de chlorure platinico-potassique, tandis que la liqueur prend une couleur un peu plus foncée.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* se comporte comme la précédente.

Une dissolution de *cyanure mercurique* ne produit pas de précipité.

Une dissolution de *nitrate mercureux* en détermine un abondant, jaune-rougeâtre.

Une dissolution de *sulfate ferreux* ne fait pas naître de précipité.

Le *chlorure stanneux* colore les dissolutions du chlorure platinique en brun-rouge foncé, sans y produire de précipité.

Une dissolution d'*iodure potassique* leur communique également

une couleur brune-rouge foncée, et détermine un précipité brun de teinte plus claire. Quand on chauffe la liqueur, le verre se couvre d'un enduit métallique.

L'*infusion de noix de galle* ne produit pas de précipité.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne fait d'abord que brunir les dissolutions acides et neutres de chlorure platinique : au bout de quelque temps il se forme un précipité brun de sulfure de platine, qui, lorsqu'il s'est réuni au fond du vase, paraît noir.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans les dissolutions de chlorure platinique, un précipité brun-noir de sulfure de platine, qui est soluble dans un assez grand excès du réactif. La dissolution a une couleur brune-rouge foncée.

Une baguette de *zinc métallique* précipite le platine de ses dissolutions, à l'état métallique, sous la forme d'une poudre noire.

Les combinaisons de l'oxyde et du chlorure platiniques se décomposent quand on les fait rougir au feu : elles laissent du platine métallique, tandis que l'acide, s'il est volatil, et l'oxygène ou le chlore, se dégagent à l'état de gaz. Si les combinaisons du chlorure platinique contiennent un chlorure métallique qui ne soit ni volatil ni susceptible d'être décomposé par la chaleur, celui-ci, après la calcination, reste mêlé avec du platine réduit en particules très-fines.

Les dissolutions des combinaisons d'oxyde platinique, et celle du chlorure platinique, rougissent le papier de tournesol; mais celles des combinaisons du chlorure platinique avec d'autres chlorures n'altèrent pas la couleur du papier de tournesol bleu.

Pour constater la présence du platine dans celles de ses combinaisons que l'eau ne dissout point, il faut réduire l'oxyde ou le chlorure platinique en platine métallique par la calcination : on dissout alors ce dernier dans de l'eau régale, et les réactifs qui viennent d'être passés en revue décèlent aisément la présence du platine dans la dissolution.

Les combinaisons du platine se réduisent à la flamme du *chalumeau*, et ne communiquent aucune couleur aux flux.

Les combinaisons de l'oxyde et du chlorure platiniques sont très-faciles à reconnaître dans leurs dissolutions, et à distinguer

de toute autre substance, par la manière dont elles se comportent avec la potasse et avec l'ammoniaque. Lorsque la dissolution du platine dans l'eau régale est fort acide, il suffit d'ajouter de la potasse pure, du carbonate potassique, ou de l'ammoniaque, pour obtenir le précipité jaune; quand elle est neutre, il faut ou y verser une dissolution concentrée soit de chlorure potassique, soit de chlorure ammonique, ou rendre la liqueur un peu acide, en y ajoutant de l'acide chlorhydrique.

La présence de *matières organiques* non volatiles, lorsqu'elles ne sont pas trop abondantes dans la dissolution de platine, n'empêche pas cette dernière de donner un précipité jaune par la potasse; mais s'il y a trop de substances organiques, la liqueur dans laquelle on a versé de la potasse devient toute noire par l'effet d'un repos prolongé, et alors on a de la peine à remarquer la production du chlorure platinico-potassique. Lorsqu'une dissolution d'une combinaison de chlorure platinique qui contient de l'alcool a été tenue pendant long-temps en digestion à une douce chaleur, sous l'influence de laquelle l'alcool s'est presque entièrement dissipé, la liqueur purement aqueuse qui reste donne, par l'addition d'une dissolution de cyanure mercurique, un volumineux précipité blanc, sinon sur-le-champ, du moins au bout de quelque temps, et ce précipité devient encore plus considérable par un long repos. Comme les dissolutions de platine qui ne contiennent point de substances organiques ne donnent pas de précipité par le cyanure mercurique, le platine pourrait être confondu dans ce cas avec du palladium. Mais si, après avoir séché le précipité, on le fait rougir, il se convertit en platine métallique qui, dissous dans de l'eau régale, peut aisément être reconnu à l'aide des réactifs.

Quand le platine est précipité, à l'état d'extrême division, de dissolutions qui contiennent des substances organiques, il forme l'éthiops ou noir de platine, qu'on reconnaît à sa propriété de convertir promptement et facilement l'alcool en acide acétique, au contact de l'air.

28. OXYDES DU PALLADIUM.

1° Oxyde palladeux, $\dot{P}d$.

L'oxyde palladeux, à l'état d'hydrate, est d'un brun foncé; quand on le chauffe, il perd son eau, et devient noir. Une dissolution d'oxyde palladeux se produit lorsqu'on traite le palladium par l'acide nitrique, dans lequel il se dissout assez difficilement. Le chlorure palladeux, correspondant à l'oxyde, se forme quand on traite le métal par l'eau régale, dans laquelle il est assez facilement soluble. La dissolution est d'un brun-rouge, et, sous le rappor de la couleur, elle a de la ressemblance avec celle du chlorure platinique; seulement elle est beaucoup plus foncée que cette dernière. La dissolution du chlorure palladeux, quand elle ne contient pas de chlorure palladique, se comporte, avec certains réactifs, autrement que ne le fait celle du palladium dans l'acide nitrique.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions de l'oxyde et du chlorure palladeux, un précipité abondant jaune-brun de sous-sel palladeux, qui se redissout dans un excès d'alcali.

L'*ammoniaque* n'en détermine pas dans la dissolution du nitrate palladeux, qu'un excès de cet alcali décolore. Dans celle du chlorure palladeux, il en fait naître un abondant et couleur de chair, qui est du chlorure palladoso-ammonique. Un grand excès d'ammonique ne redissout pas sur-le-champ ce précipité; mais si on laisse long-temps le mélange en repos, il finit par se produire une dissolution complète et totalement incolore. Si la dissolution a une couleur bleuâtre, c'est ordinairement une preuve que la dissolution du chlorure palladeux contenait du chlorure cuivrique.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit, dans les dissolutions palladeuses, un précipité brun d'hydrate palladeux, qui se dissout dans un excès du réactif. Mais quand on fait bouillir le tout, la liqueur commence par prendre une couleur foncée, puis elle dépose un précipité brun.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* fait naître, dans les

dissolutions palladeuses, un précipité brun, qui est soluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *carbonate sodique* produit, dans les dissolutions palladeuses, un précipité brun d'oxyde palladeux, qui se dissout en petite quantité dans un excès du réactif. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique, pour dissoudre le précipité, un excès de dissolution de carbonate sodique, versé dans la liqueur, ne donne lieu à aucune précipitation; mais vient-on alors à faire bouillir le tout, la liqueur commence par prendre une teinte foncée, puis elle dépose un précipité brun.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte comme l'ammoniaque.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître un précipité brun dans les dissolutions palladeuses.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions palladeuses, lorsqu'elles ne sont point aussi neutres que possible. La dissolution d'un oxalate alcalin neutre en produit un jaune-brun dans les dissolutions palladeuses neutres.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* ne produit d'abord aucun changement dans les dissolutions palladeuses; mais, au bout d'un laps de temps très-long, il se forme une gelée épaisse et ferme.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne détermine pas non plus de précipité sur-le-champ; mais, au bout d'un long espace de temps, il se produit également une gelée.

Une dissolution de *cyanure mercurique* produit dans les dissolutions palladeuses un précipité gélatineux blanc-jaunâtre, qui, par le repos, devient presque tout blanc. Ce précipité est soluble dans un excès d'acide chlorhydrique. Lorsque la dissolution palladeuse est un peu acide, le précipité déterminé par le cyanure mercurique ne paraît qu'au bout d'un long espace de temps.

Une dissolution de *nitrate mercureux* ne fait pas naître de précipité dans celles de l'oxyde palladeux, mais elle produit un noir abondant dans celle du chlorure.

La dissolution de *sulfate ferreux* ne produit pas de précipité dans les dissolutions palladeuses un peu étendues; mais elle en

détermine un léger, de couleur noire, dans celles qui sont concentrées.

Le *chlorure stanneux* donne un précipité métallique noir dans les dissolutions palladeuses, tandis que le liquide surnageant a une belle couleur verte foncée.

Une dissolution d'*iodure potassique* produit un précipité noir dans les dissolutions palladeuses, tandis que la liqueur acquiert une couleur foncée.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* produit un précipité noir de sulfure de palladium dans les dissolutions palladeuses neutres ou acides.

Le *sulfhydrate ammonique* en donne également un noir, de sulfure de palladium, qui est insoluble dans un excès du réactif.

Une baguette de *zinc métallique* précipite le palladium de ses dissolutions, à l'état métallique, sous la forme d'une poudre noire.

La plupart des combinaisons du palladium se décomposent, quand on les fait rougir, de la même manière que celles du platine.

Comme les combinaisons du palladium insolubles dans l'eau subissent aussi le même genre de décomposition, il est facile d'y reconnaître la présence du palladium en faisant dissoudre dans de l'eau régale ou dans de l'acide nitrique le métal qui a été réduit par la calcination, et soumettant ensuite la dissolution à l'épreuve des réactifs.

Le meilleur moyen de reconnaître le palladium dans ses dissolutions est d'avoir égard à sa manière de se comporter avec une dissolution de cyanure mercurique. C'est par-là surtout qu'on distingue sa dissolution de celle du chlorure platinique, à laquelle elle ressemble beaucoup sous le rapport de la couleur. Cependant il faut observer qu'en certaines circonstances la dissolution de chlorure platinique peut également être précipitée par celle du cyanure mercurique (p. 129). Au reste, il est facile d'extraire le palladium, à l'état métallique, de ses combinaisons, et alors on le distingue très-bien des autres métaux qui lui ressemblent, par les moyens dont nous parlerons plus loin.

La présence de *substances organiques* non volatiles empêche la

potasse, mais non le cyanure mercurique, de précipiter l'oxyde palladeux de ses dissolutions.

2° Oxyde palladique, $\ddot{P}d$.

Ce sont les recherches de Berzelius qui ont, pour la première fois, démontré l'existence de cet oxyde. Le chlorure palladique, qui y correspond, est contenu en petite quantité dans les dissolutions du palladium par l'eau régale; mais lorsqu'on a fait chauffer ces dissolutions pendant long-temps, il n'en reste ordinairement plus aucune trace. Il forme avec le chlorure potassique et le chlorure ammonique des combinaisons qui, de même que les combinaisons correspondantes du chlorure platinique, sont très-peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, et qui ont une couleur rouge de cinnabre, ou rouge-brune. La couleur de la dissolution du chlorure palladique est le brun foncé. Lorsqu'on fait chauffer cette dissolution, il se dégage du gaz chlore, et se forme du chlorure palladeux. C'est un caractère à l'aide duquel on la distingue aisément des dissolutions du chlorure platinique et du chlorure iridique, qui lui ressemblent sous le rapport de la couleur.

29. OXYDES DU RHODIUM.

1° Oxyde rhodeux, $\dot{R}$.

L'oxyde et le chlorure rhodeux sont encore presque inconnus à l'état de pureté. Berzelius ne les a trouvés tous deux que combinés avec l'oxyde et le chlorure rhodiques.

2° Oxyde rhodique, $\dddot{R}$.

L'oxyde rhodique est noir. L'hydrate rhodique, qui retient son eau avec opiniâtreté et ne la perd que par une calcination prolongée, a une couleur de vert-gris. L'oxyde rhodique se forme quand on fait dissoudre dans de l'eau régale, mêlé avec du platine, le rhodium, qui seul est insoluble dans ce réactif. Il se produit également lorsqu'on mêle du rhodium en poudre avec de la potasse et un peu de nitre, et qu'on chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il commence à rougir. Enfin il prend naissance toutes les fois qu'on calcine long-temps du rhodium à l'air; cependant alors il

contient de l'oxyde rhodeux. L'oxyde rhodique se réduit quand on le chauffe avec des corps qui contiennent du charbon, ou quand on le traite par le gaz hydrogène. La calcination le rend insoluble dans les acides : cependant il peut redevenir soluble pourvu qu'on le fasse fondre avec du bisulfate potassique, dans un creuset en platine, et qu'ensuite on traite par l'eau la masse fondue, qui est rougeâtre, mais qui paraît jaune après le refroidissement complet. La dissolution a une couleur jaune. Le rhodium métallique peut aussi être dissous de cette manière. Fischer prétend qu'il est susceptible également de se dissoudre lorsqu'on le fait fondre avec des surphosphates ou avec de l'acide phosphorique.

Le chlorure rhodique forme, avec les chlorures des métaux alcalins, des combinaisons roses, qui sont solubles dans l'eau et donnent des dissolutions roses. Lorsqu'on fait dissoudre de l'hydrate rhodique dans de l'acide chlorhydrique, la dissolution a une couleur jaune; elle ne rougit que quand on la fait bouillir, ou qu'on l'évapore jusqu'à siccité. La dissolution de l'hydrate rhodique dans l'acide sulfurique est également jaune; cependant lorsqu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique, et qu'on évapore le tout, la liqueur prend une teinte plus rouge; la masse évaporée jusqu'à siccité est rose, et donne, en se dissolvant dans l'eau, une liqueur rose, qui ne jaunit point, quelque quantité d'eau qu'on y ajoute.

Les dissolutions des sels rhodiques ou des combinaisons du chlorure rhodique se comportent de la manière suivante avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse* n'y produit pas de précipité; cependant il s'y forme par l'ébullition une sorte de gelée d'un brun jaune, qui est de l'hydrate rhodique.

L'*ammoniaque* y détermine, au bout de quelque temps, un précipité abondant et jaunâtre de rhodate ammonique, qui est complètement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu; la dissolution a une couleur jaune.

Une dissolution de *carbonate potassique* ne donne pas d'abord de précipité : cependant, au bout de quelque temps, il s'en forme un jaunâtre d'hydrate rhodique.

Une dissolution de *carbonate sodique* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* ne détermine pas sur-le-champ de précipité; mais, au bout d'un laps de temps très-long, il en paraît un jaunâtre de rhodate ammonique.

Une dissolution de *phosphate sodique* ne donne pas de précipité dans les dissolutions de l'oxyde rhodique.

Une dissolution d'*acide oxalique* n'en produit pas non plus.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* n'en déterminent également point.

Une dissolution de *sulfate ferreux* ne fait pas naître de précipité.

Une dissolution de *chlorure stanneux* colore la dissolution rouge de l'oxyde rhodique en brun foncé, sans produire de précipité.

Une dissolution d'*iodure potassique* lui donne une couleur très-foncée, et finit par y faire naître un précipité peu abondant.

La dissolution ou un courant de *sulfide hydrique* ne détermine pas sur-le-champ de précipité, mais avec le temps il s'en forme un brun de sulfure de rhodium, sans que cependant la liqueur qui surnage soit décolorée.

Le *sulfhydrate ammonique* produit un précipité brun de sulfure de rhodium, qui n'est pas soluble dans un excès du réactif.

Une baguette de *zinc métallique* précipite le rhodium de sa dissolution, à l'état métallique, sous la forme d'une couche noire qui tapisse le zinc.

Les dissolutions de l'oxyde rhodique se reconnaissent à la couleur rose qu'elles acquièrent lorsque, après y avoir ajouté de l'acide chlorhydrique, on les évapore jusqu'à siccité, et on dissout le résidu dans l'eau. Leur manière de se comporter avec les alcalis, spécialement avec l'ammoniaque, les distingue des dissolutions du platine et de celles d'autres substances. A l'état solide, le rhodium peut aisément être reconnu, dans ses combinaisons, à la propriété qu'ont ces dernières de donner, quand on les traite par le gaz hydrogène, du rhodium métallique, qui est insoluble dans l'eau régale, mais qui se dissout par la fusion dans le bicarbonate potassique. C'est pourquoi il suffit de mêler un peu de rhodium réduit avec du bicarbonate potassique, d'introduire le mélange dans un tube de verre assez fort, soudé à l'un de ses bouts, et de

le chauffer sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, pour se convaincre de la présence du rhodium par la couleur de la masse fondue, qui est jaune après le refroidissement. Parmi les métaux appelés nobles, il n'y a, outre le rhodium, que le palladium et l'argent qui se dissolvent par la fusion dans le bicarbonate potassique; mais il n'est pas facile de confondre le rhodium avec eux.

30. OXYDES DE L'IRIDIUM.

1° Oxyde irideux, $\dot{I}r$.

L'oxyde irideux est noir. Quand il a été préparé par la voie sèche, les acides l'attaquent à peine. L'hydrate irideux est d'un vert-gris, et se dissout dans les acides, auxquels il donne une couleur verte. Le chlorure irideux est presque insoluble dans l'eau, dans les acides, et même dans l'eau régale; il se décompose quand on le chauffe jusqu'au rouge obscur.

2° Oxyde susirideux, $\dddot{I}r$.

Cet oxyde d'iridium est une poudre noire et fine. C'est celui de tous les degrés d'oxydation du métal qui se forme de préférence, tant par la voie sèche que par la voie humide. Il est insoluble dans les acides, et il ne s'y dissout même pas après avoir été fondu avec du bisulfate potassique. On l'obtient en mêlant du chlorure iridico-potassique avec du carbonate potassique ou sodique, chauffant ensuite le mélange jusqu'au rouge léger, et lessivant la masse saline avec de l'eau, opération dans laquelle il reste sans se dissoudre, mais passe facilement, avec l'eau de lavage, à travers le filtre, formant ainsi une liqueur trouble, d'un gris-bleu, qui dépose de l'oxyde susirideux lorsqu'on y verse de l'eau salée. L'oxyde susirideux se produit aussi quand on fait rougir de l'iridium avec de la potasse pure et du nitrate potassique; cependant la présence de ce dernier est inutile lorsque l'opération se fait à l'air libre. La combinaison fondue se dissout en partie dans l'eau, qui prend une couleur de brun-jaune foncé: cependant la dissolution se décompose aisément, surtout quand elle est très-étendue. Une violente chaleur de rouge-blanc réduit

l'oxyde susirideux, dont la réduction est opérée, même à la température ordinaire, par le gaz hydrogène. Le rouge obscur ne suffit pas pour le décomposer. Mêlé et chauffé avec des corps combustibles, il se décompose avec une vive détonation. Il paraît être le plus haut degré d'oxydation de l'iridium qu'on puisse obtenir par la voix sèche.

Le chlorure susirideux, qui lui correspond, se forme difficilement, à cause de l'insolubilité de l'oxyde susirideux dans l'acide chlorhydrique. L'oxyde susirideux produit par la fusion de l'iridium avec du nitrate de potasse est soluble dans l'acide chlorhydrique, après qu'on a fait digérer la masse fondue dans de l'acide nitrique; la dissolution a une couleur brune très-foncée.

3° *Oxyde iridique*, $\ddot{I}r$.

L'oxyde iridique est le plus important de tous les oxydes d'iridium, comme le chlorure iridique est aussi le plus important de tous les chlorures de ce métal. On ne parvient cependant pas à l'isoler, parce qu'il est très-soluble dans les alcalis, qui ne peuvent par conséquent point le précipiter de ses dissolutions. Le chlorure iridique se produit lorsqu'on fait chauffer dans de l'eau régale l'iridium combiné avec du platine; cependant l'acide ne dissout qu'une petite quantité d'iridium, qui, seul, y est insoluble. La méthode la plus facile d'obtenir les combinaisons du chlorure iridique avec d'autres chlorures métalliques consiste, d'après Berzelius, à mêler ceux-ci avec de l'iridium réduit en particules très-fines, et à exposer le mélange à l'action d'un courant de chlore gazeux, quand il commence à rougir.

Les dissolutions de chlorure iridique et de ses combinaisons avec d'autres chlorures métalliques, même lorsqu'elles sont étendues, ont une couleur rouge très-foncée, avec une teinte de brun. Quand la liqueur est concentrée, elle paraît presque entièrement opaque.

Les combinaisons de chlorure iridique avec d'autres chlorures métalliques sont pour la plupart très-peu solubles dans l'eau; telles sont, par exemple, celles avec le chlorure potassique et avec le chlorure ammonique. Cependant elles ont une plus grande solubilité que les combinaisons correspondantes de chlorure potas-

sique. Elles se comportent de la manière suivante avec les réactifs.

Une dissolution de *potasse*, mise en excès, les décolore sur-le-champ, ou convertit leur couleur foncée en une autre très-faiblement verdâtre, changement pendant lequel il ne se forme qu'une trace de précipité noir brunâtre. Lorsqu'on chauffe cette dissolution claire, ordinairement elle ne subit d'abord qu'un faible changement; mais si on la laisse reposer après l'avoir chauffée, elle commence à se colorer en bleu. La couleur bleue, qui provient d'une combinaison de deux oxydes de l'iridium, augmente peu à peu d'intensité, à partir de la surface, où la liqueur est en contact avec l'air atmosphérique. Elle a de la ressemblance avec celle d'une dissolution d'un sel cuivrique dans l'ammoniaque; cependant elle offre sensiblement une teinte de violet, qu'on peut mieux remarquer lorsque la dissolution n'est point encore devenue trop foncée. Si l'on évapore la dissolution bleue, il se sépare d'abord une petite quantité d'un précipité bleu; mais la masse sèche est blanche et a une teinte verdâtre. Quand on la traite par l'eau, il reste une poudre bleue, et la dissolution surnageante est incolore.

L'*ammoniaque*, mise en excès dans ces dissolutions, les décolore également sur-le-champ, absolument comme fait une dissolution de potasse, et ne produit qu'une trace d'un précipité noir-brunâtre. Si l'on fait bouillir la liqueur pendant long-temps, de manière à dissiper la plus grande partie de l'ammoniaque en excès, la dissolution commence à se colorer en bleu : cependant la couleur bleue n'est point aussi pure que celle qui s'observe quand on traite la dissolution du chlorure iridique par de la potasse. On réussit mieux à la produire en exposant la dissolution ammoniacale claire à l'air, dans un vaisseau évasé ; à mesure que l'excès d'ammoniaque se volatilise, un précipité bleu apparaît, en même temps que la couleur bleue se développe.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit d'abord, dans la dissolution des combinaisons du chlorure iridique, un précipité abondant, rouge-brun clair, qui se dissout peu à peu de lui-même, tandis que la liqueur se décolore, de même qu'il arrive quand on opère avec de la potasse pure ou de l'ammonia-

que; il ne reste non plus qu'une trace de précipité brun-noir. Si l'on fait bouillir la dissolution claire, elle ne se colore point par-là en bleu. Lorsqu'on l'évapore jusqu'à siccité, et qu'on traite le résidu par l'eau, il reste un peu d'une poudre bleue, et la liqueur devient bleue au bout de quelque temps.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* ne détermine d'abord aucun changement dans celles des combinaisons du chlorure iridique; au bout d'un certain laps de temps, celles-ci se décolorent, comme lorsqu'on les traite par la potasse ou par l'ammoniaque, mais sans donner de précipité.

Une dissolution de *carbonate sodique* les décolore, comme font la potasse et l'ammoniaque. La liqueur, quand on la fait bouillir, ne bleuit pas d'abord; mais avec le temps elle prend une teinte bleue.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* ne produit d'abord aucun changement dans les dissolutions des combinaisons du chlorure iridique, mais elle les décolore au bout d'un certain laps de temps.

Une dissolution de *phosphate sodique* n'y produit de prime abord aucun changement; mais, avec le temps, ces dissolutions se décolorent, ou prennent une teinte faiblement verdâtre.

Une dissolusion d'*acide oxalique* n'y détermine également pas de changement dans les premiers momens; cependant une décoloration complète a lieu au bout de quelque temps.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* décolore sur-le-champ celles des combinaisons du chlorure iridique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* n'y produit aucun changement, même au bout d'un long laps de temps.

Une dissolution de *cyanure mercurique* est dans le même cas que la précédente.

Une dissolution de *nitrate mercureux* donne un précipité brunâtre clair.

Une dissolution de *sulfate ferreux* décolore les dissolutions des combinaisons de chlorure iridique, sans y produire de précipité; cependant, au bout d'un temps assez long, il se forme un précipité verdâtre sale.

Le *chlorure stanneux* produit un précipité brunâtre clair.

Une dissolution d'*iodure potassique* décolore dans le principe celles des combinaisons du chlorure iridique, sans y déterminer de précipité.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* décolore, dans le premier moment, les dissolutions neutres ou acides des combinaisons de chlorure iridique ; au bout de quelque temps, il se forme un précipité brun de sulfure d'iridium.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans les dissolutions des combinaisons du chlorure iridique, un précipité brun de sulfure d'iridium, qui se dissout complètement dans un excès peu considérable du réactif. Lorsqu'on décompose cette dissolution par l'acide chlorhydrique, il se précipite du sulfure d'iridium brun.

Une baguette de *zinc métallique* qu'on plonge dans une dissolution de chlorure iridique précipite, mais incomplètement, l'iridium à l'état métallique, sous la forme d'une poudre noire.

Les combinaisons de l'oxyde et du chlorure iridiques se décomposent quand on les fait rougir.

4° Oxyde susiridique, $\ddot{I}r$.

L'hydrate susiridique est brunâtre lorsqu'on le dissout dans de l'acide chlorhydrique; la liqueur est jaune, mais elle devient rouge dès qu'on l'évapore. Le chlorure susiridique ressemble tellement au chlorure rhodique, que Berzelius pense qu'on serait excusable de les confondre l'un avec l'autre.

Les dissolutions d'iridium, qui contiennent ordinairement de l'oxyde ou du chlorure iridique, dont la couleur est alors d'un rouge-brun foncé, et qui ne sont vertes que rarement, quand elles contiennent du chlorure irideux, ne peuvent être confondues avec aucune des substances dont il a été question jusqu'ici, à cause de la manière dont elles se comportent avec les alcalis, notamment avec une dissolution de potasse, à cause de la facilité avec laquelle les combinaisons de l'iridium sont décomposées par le gaz hydrogène, et enfin à cause de l'insolubilité de l'iridium métallique dans l'eau régale. On les distingue des dissolutions rhodiques, avec lesquelles celles de l'oxyde susiridique ont de la ressemblance, en les évaporant jusqu'à siccité, réduisant la masse sèche avec du gaz hydrogène, et faisant fondre le métal qu'on a

obtenu avec du bisulfate potassique : l'iridium passe ainsi à l'état d'oxyde susirideux, qui ne se dissout cependant pas dans le sel, et ne lui communique point de couleur, comme fait le rhodium. On peut aussi mêler le métal réduit avec du chlorure potassique, et chauffer le mélange dans du chlore gazeux, par le moyen duquel, quand il y a de l'iridium, on obtient du chlorure iridico-potassique ayant une couleur de brun-noir, et qui donne une poudre d'un brun rouge, tandis que le chlorure rhodico-potassique a une couleur rose.

31. Oxydes de l'osmium.

1° Oxyde osmieux, $\dot{O}s$.

L'oxyde osmieux ressemble à l'oxyde irideux ; mais il en diffère beaucoup en ce que, quand on le chauffe à l'air, il produit de l'oxyde susosmique volatil, dont la vapeur, d'une odeur extrêmement désagréable, attaque vivement le nez et les yeux. Lorsqu'on le fait chauffer dans des vaisseaux clos, il ne se forme pas d'oxyde susosmique. L'oxyde osmieux n'a été mis en évidence que par Berzelius. Le chlorure osmieux, qui lui correspond, est vert et sublimable. Il se dissout dans l'eau, mais en se décomposant, avec formation d'oxyde susosmique, que l'eau dissout, séparation d'osmium métallique, et mise en liberté d'acide chlorhydrique. Le chlorure osmieux forme des combinaisons avec d'autres chlorures métalliques.

2° Oxyde susosmieux, $\ddot{\dot{O}}$.

Il se forme lorsqu'on dissout l'oxyde susosmique dans de l'ammoniaque. Le produit est une combinaison brune foncée d'oxyde susosmieux avec l'ammoniaque, qui, lorsqu'on la fait bouillir avec une dissolution de potasse et qu'on la lave ensuite, détone bruyamment. L'oxyde susosmieux se dissout dans l'acide chlorhydrique ; la dissolution a de la ressemblance avec la dissolution de l'oxyde susirideux dans les acides.

3°. Oxyde osmique, $\ddot{O}s$.

L'oxide osmique est noir. Le chlorure osmique, qui lui cor-

respond, s'obtient en mêlant de l'osmium métallique avec du chlorure potassique, et faisant chauffer le mélange dans du chlore gazeux jusqu'à ce qu'il commence à rougir. La combinaison a une couleur rouge, sa dissolution est jaune. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution avec de l'acide sulfurique, l'odeur désagréable de l'oxyde susosmique se dégage.

La dissolution du chlorure osmique pur, c'est-à-dire non combiné avec du chlorure potassique ou d'autres chlorures métalliques, se décompose très-promptement en oxyde susosmique, osmium métallique et acide chlorhydrique. Les combinaisons de ce chlorure avec d'autres chlorures métalliques ne subissent cependant point de décomposition lorsqu'on les fait dissoudre dans l'eau.

Une dissolution de *potasse* ne produit point d'abord de changement dans les dissolutions des combinaisons du chlorure osmique; mais lorsqu'on chauffe la liqueur, elle se colore en noir par de l'oxyde osmique, un précipité noir se dépose ensuite, puis la liqueur redevient claire. Un repos prolongé produit le même changement que l'ébullition, mais il faut alors plus de temps.

L'*ammoniaque* n'altère pas non plus la dissolution du chlorure osmico-potassique dans les premiers momens; mais, au bout de quelque temps, la liqueur brunit, et il s'y dépose alors un précipité brun.

Une dissolution de *carbonate potassique* ne change également pas la dissolution du chlorure osmico-potassique dans les commencemens; mais, au bout d'un certain laps de temps, il se forme un précipité noir d'oxyde osmique, au-dessus duquel la liqueur est bleuâtre.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* se comporte de même; cependant la formation du précipité noir n'a lieu alors que par l'ébullition.

Une dissolution de *carbonate sodique* se comporte comme une dissolution de carbonate potassique; seulement la liqueur qui surnage le précipité noir est d'un bleu moins foncé.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de même que l'ammoniaque avec les dissolutions de chlorure osmique.

Une dissolution de *phosphate sodique* ne détermine d'abord au-

cun changement dans la dissolution du chlorure osmique; mais avec le temps il se produit un précipité noir, que surnage une liqueur bleuâtre.

Une dissolution d'*acide oxalique* n'altère pas non plus la dissolution de chlorure osmico-potassique, même dans un laps de temps assez long.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique*, de *cyanure ferrico-potassique* et de *cyanure mercurique* se comportent de même.

Une dissolution de *nitrate mercureux* produit un précipité blanc jaunâtre dans celle du chlorure osmico-potassique.

Uue dissolution de *sulfate ferreux* n'y détermine aucun changement.

Le *chorure stanneux* donne un précipité brunâtre.

Une dissolution d'*iodure potassique* ne change point d'abord celle du chlorure osmico-potassique; mais, après un long repos, il se forme un précipité noir, et la liqueur devient bleuâtre.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* n'altère pas d'abord celle du chlorure osmico-potassique; avec le temps il survient un précipité jaune brunâtre de sulfure d'osmium.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine un précipité jaune brunâtre de sulfure d'osmium, qui est insoluble dans un excès du réactif

Une baguette de *zinc métallique*, plongée dans les dissolutions de l'osmium, le précipite, mais incomplètement, sous la forme d'une poudre noire.

4°. Oxyde susosmique, $\dddot{O}s$. (*Acide osmique.*)

Cet oxyde, qui se forme quand on chauffe à l'air l'osmium métallique et ses autres oxydes, de même que quand on fait bouillir les dissolutions d'osmium avec de l'acide nitrique, est bien caractérisé par sa volatilité et par l'odeur extrêmement désagréable qu'il répand en se volatilisant. Il jouit cependant à tel point des propriétés qui distinguent les acides, qu'il n'en sera question que plus loin, dans le chapitre consacré à ces derniers.

Les combinaisons de l'osmium se reconnaissent très-facilement à ce que leurs dissolutions, quand on les fait bouillir avec un excès d'acide nitrique, répandent l'odeur désagréable de l'oxyde susosmique, et à ce qu'elles sont susceptibles d'être réduites, par

le gaz hydrogène, en osmium métallique, qui, de même que les oxydes d'osmium, exhale cette odeur caractéristique toutes les fois qu'on le chauffe à l'air. Cependant lorsque les combinaisons de l'osmium contiennent de l'iridium, elles résistent bien davantage à l'action de l'acide nitrique et de l'oxygène. Le mieux, dans ce cas, est de les réduire avec du gaz hydrogène, puisque à l'état métallique la moindre trace d'osmium peut être découverte dans l'iridium, par des moyens qui seront indiqués plus loin.

32. Oxydes de l'or.

1° Oxyde aureux, $\dot{A}u$.

L'oxyde aureux s'obtient du chlorure aureux par le moyen d'une dissolution de potasse; cependant il n'a qu'une existence de courte durée, car il ne tarde pas à se convertir en or métallique et en oxyde aurique. Le chlorure aureux se décompose de même en or métallique et en chlorure aurique.

2° Oxyde aurique, $\dddot{A}u$.

L'hydrate aurique est jaune brun. Quand l'oxyde aurique a été précipité par une base de la dissolution du chlorure aurique, il contient toujours une certaine quantité de cette base. Il se comporte comme acide avec les bases en général. Il est insoluble, ou à peu près, dans les oxacides: les acides nitrique et sufurique concentrés le dissolvent, mais il suffit d'ajouter de l'eau à la dissolution, pour le précipiter. Si on le fait rougir, il se convertit en or métallique et en gaz oxygène. Le chlorure aurique qui y correspond est contenu dans la dissolution de l'or par l'eau régale. Chauffé jusqu'à la température de l'étain fondant, il se convertit en chlorure aureux; une chaleur plus forte encore le réduit en or métallique. Sa dissolution communique une couleur purpurine à la peau du corps humain.

Une dissolution de *potasse*, mise en excès dans une dissolution de chlorure aurique, n'y produit pas d'abord de précipité; au bout de quelque temps, la liqueur prend une teinte légèrement verdâtre, et alors il s'y forme un faible précipité noir. Cependant cet effet tient uniquement à ce que la dissolution de potasse contient

une petite quantité de matières organiques. L'insignifiant précipité noir consiste en or métallique très-divisé.

L'ammoniaque détermine dans les dissolutions de chlorure aurique un précipité jaune, qui est une combinaison d'oxyde aurique et d'ammoniaque (or fulminant).

Une dissolution de *carbonate potassique* n'en produit pas.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* n'en fait point naître non plus.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* détermine, avec dégagement de gaz acide carbonique, dans les dissolutions neutres de chlorure aurique, un précipité jaune, semblable à celui qui est produit par l'ammoniaque.

Une dissolution de *phosphate sodique* ne donne pas de précipité.

Une dissolution d'*acide oxalique* produit une coloration en noir-verdâtre foncé, due à de l'or métallique, qui exige beaucoup de temps pour se précipiter. A chaud, cet effet a lieu d'une manière plus rapide, et avec dégagement visible de gaz acide carbonique.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* occasione, dans les dissolutions de chlorure aurique, une coloration en vert d'émeraude.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne donne pas de précipité.

Une dissolution de *cyanure mercurique* n'en produit pas non plus.

Une dissolution de *nitrate mercureux* détermine sur-le-champ un précipité noir.

Une dissolution de *sulfate ferreux* colore d'abord en bleu les dissolutions fort étendues de chlorure aurique, et en précipite ensuite de l'or métallique brun. Lorsque les dissolutions auriques ne sont pas trop étendues, elle y fait naître sur-le-champ un précipité brun foncé d'or métallique.

Une dissolution de *chlorure stanneux*, à laquelle on a ajouté assez d'acide chlorhydrique pour que la liqueur soit claire, colore celle du chlorure aurique en pourpre, quand cette dernière est extrêmement étendue; ce réactif fait naître dans les dissolutions plus concentrées un précipité pourpre foncé (pourpre

de Cassius), qui ne se dissout point dans l'acide chlorhydrique libre.

Une dissolution d'*iodure potassique* colore en noir les dissolutions de chlorure aurique; il se dépose un précipité vert-jaunâtre d'iodure d'or, et la liqueur tient de l'iode libre en dissolution.

L'*infusion de noix de galle* produit, dans les dissolutions de chlorure aurique, un précipité noir d'or réduit, qui, surtout après avoir été chauffé, devient d'un jaune-brun, et peut être reconnu pour de l'or métallique.

Le *sulfhydrate ammonique* donne, dans les dissolutions neutres du chlorure aurique, un précipité foncé de sulfure d'or, qui se redissout complètement dans un excès du réactif.

La dissolution ou un courant de *gaz sulfide hydrique* produit un précipité noir de sulfure d'or dans les dissolutions neutres et acides du chlorure aurique.

Une baguette de *zinc métallique*, qu'on plonge dans les dissolutions d'or, précipite ce dernier à l'état métallique, sous la forme d'un volumineux enduit brun.

Les combinaisons de l'or se décomposent et se réduisent quand on les fait rougir.

La dissolution neutre d'or rougit le papier de tournesol.

Les dissolutions d'or se reconnaissent aisément à la manière dont elles se comportent envers les dissolutions de sulfate ferreux, d'acide oxalique et de chlorure stanneux.

Il y a quelques *substances organiques* par lesquelles l'or est réduit de la dissolution du chlorure aurique; mais on en compte peu qui, comme l'infusion de noix de galle, opèrent instantanément cette réduction. La plupart ne réduisent l'or qu'après qu'on a chauffé plus ou moins long-temps la dissolution, et alors il n'y a, en général, qu'une faible portion de l'or qui se sépare sous forme métallique, avec sa couleur jaune. Mais toutes les substances organiques, presque sans exception, volatiles comme non volatiles, pourvu qu'elles soient en suffisante quantité, opèrent une réduction complète de l'or, lorsqu'on ajoute en même temps un excès de potasse. L'addition de cet alcali fait que, presque toujours sur-le-champ, et parfois seulement au bout d'un certain laps de temps, l'or se dépose sous la

forme d'un précipité de couleur noire si foncée, qu'à en juger d'après cette couleur, on aurait de la peine à le regarder comme du métal pur. Il n'y a qu'un petit nombre de cas dans lesquels, malgré l'addition d'un excès d'alcali, on soit obligé de chauffer la liqueur pour obtenir la réduction de l'or; mais toujours la formation du précipité noir a lieu plus promptement sous l'influence de la chaleur.

La formation du précipité que l'ammoniaque détermine dans la dissolution du chlorure aurique est empêchée par la présence de quelques substances organiques, par exemple d'une dissolution de gomme arabique, et en partie aussi par l'amidon, mais ne l'est point par une dissolution de sucre de canne ou de raisin. Cependant, si la dissolution de ces deux dernières substances reste long-temps en contact avec le précipité, l'or se réduit en partie, surtout quand on emploie le sucre de raisin.

Quand on a dissous du chlorure aurique dans de l'alcool aqueux, et qu'on a chassé l'alcool par l'action de la chaleur, la dissolution aqueuse restante donne un précipité jaune dès qu'on y verse une dissolution de cyanure mercurique.

33. OXYDES DE L'ÉTAIN.

1° Oxyde stanneux, Sn.

A l'état de pureté, l'oxyde stanneux est une poudre d'un gris noir, que les corps en ignition enflamment au contact de l'air, et qui se convertit ainsi en oxyde stannique. L'hydrate stanneux est blanc, et plus soluble dans les acides que l'oxyde stanneux qui a été rougi dans des vaisseaux clos. Les sels stanneux sont incolores; ils s'oxydent très-facilement dans leurs dissolutions, lorsqu'on laisse celles-ci exposées au contact de l'air. Le chlorure stanneux, qui correspond à l'oxyde, ne peut être dissous dans l'eau sans éprouver une décomposition; il produit avec elle une liqueur laiteuse, phénomène tenant à ce qu'il se sépare une combinaison insoluble de chlorure stanneux et d'oxyde stanneux. Cette liqueur attire également l'oxygène de l'air avec avidité, ce qui fait qu'elle exerce une forte action réductive sur les corps oxydés.

Suivant Regnault, l'oxyde stanneux, à une température élevée,

décompose l'eau, avec dégagement de gaz hydrogène, plus facilement que ne le fait le fer métallique lui-même, et se convertit par-là en oxyde stannique.

Les dissolutions de l'oxyde stanneux dans des acides, et du chlorure stanneux dans l'eau, quand on y a ajouté assez d'acide chlorhydrique pour qu'elles soient claires, se comportent comme il suit avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse* y produit un précipité blanc d'hydrate stanneux, qui est soluble dans un excès d'alcali. Au bout de quelque temps, mais d'une manière plus rapide encore quand on a fait bouillir, la dissolution subit une décomposition dont le résultat est que de l'étain se précipite à l'état métallique, sous la forme d'une poudre noire très-peu volumineuse, et que de l'oxyde stannique reste dissous, en combinaison avec de la potasse.

L'*ammoniaque* détermine, dans les dissolutions stanneuses, un précipité blanc d'hydrate stanneux, qui est insoluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit un précipité blanc d'hydrate stanneux, qui est insoluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* agit de la même manière.

Une dissolution de *phosphate sodique* donne un précipité blanc de phosphate stanneux.

Une dissolution d'*acide oxalique* en détermine aussi un blanc d'oxalate stanneux.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc gélatineux de cyanure ferroso-stanneux. Quand ce précipité a une teinte rougeâtre, c'est une preuve qu'il y avait un peu de cuivre dans la dissolution.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* en donne un blanc de cyanure ferrico-stanneux, qui est soluble dans l'acide chlorhydrique.

L'*infusion de noix de galle* produit un abondant précipité jaunâtre clair dans la dissolution de chlorure stanneux laiteuse, ou à laquelle on n'a ajouté que peu d'acide chlorhydrique.

Le sulfhydrate ammonique produit, dans les dissolutions stanneuses neutres, un précipité brun de sulfure stanneux, qui est dissous par un très-grand excès du réactif, surtout lorsque ce dernier est récemment préparé et jaune, et que, par conséquent, il contient un excès de soufre. L'acide chlorhydrique, versé en excès dans cette dissolution, y détermine un précipité jaune de sulfure stannique mêlé avec du soufre.

La dissolution ou un courant de *gaz sulfide hydrique* produit un précipité brun foncé de sulfure stanneux dans les dissolutions stanneuses neutres et acides.

Une baguette de *zinc métallique*, plongée dans les dissolutions stanneuses, précipite l'étain à l'état métallique, sous la forme de paillettes d'un gris blanc.

Une dissolution d'*iodure potassique* fait naître, dans les dissolutions stanneuses, un précipité blanc, caséiforme, qui a une teinte jaunâtre, et qui, au bout de quelque temps, lorsque la liqueur est concentrée jusqu'à un certain point, et qu'on a exactement proportionné la quantité d'iodure potassique à celle du sel stanneux dissous, devient en partie d'un rouge de cinnabre et consiste en iodure stanneux. Lorsqu'on a chauffé le tout, l'iodure stanneux se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles rouges. Le précipité est soluble dans un grand excès d'iodure potassique et dans l'acide chlorhydrique.

La manière dont une dissolution de *chlorure d'or* se comporte avec le chlorure stanneux ou les dissolutions des sels stanneux, a été exposée précédemment (p. 144).

Les sels stanneux se décomposent quand on les fait rougir à l'air.

Leurs dissolutions rougissent le papier de tournesol.

Les sels stanneux insolubles dans l'eau se dissolvent presque tous dans l'acide chlorhydrique, du moins quand ils n'ont point été préalablement rougis au feu. On reconnaît la présence de l'oxyde stanneux dans ces dissolutions en y versant une dissolution de sulfide hydrique ou une dissolution d'or.

Au *chalumeau*, les sels stanneux, mêlés avec de la soude, donnent de l'étain métallique, quand on les chauffe sur du charbon, dans la flamme intérieure. Le grain d'étain réduit se reconnaît à

la propriété qu'il a de s'aplatir sous le marteau, et à ce que, lorsqu'on le mêle avec un globule vert de sel de phosphore tenant de l'oxyde cuivrique en dissolution, il devient, par l'action de la flamme extérieure, opaque et d'un brun-rouge, phénomène dû à de l'oxyde cuivreux qui se produit.

Les dissolutions stanneuses se reconnaissent très-facilement à leur manière de se comporter avec la dissolution d'or (p. 144).

La présence de *substances organiques* non volatiles peut empêcher quelquefois l'oxyde stanneux d'être précipité par les alcalis.

2° Oxyde sus-stanneux, $\ddot{S}n$.

L'hydrate sus-stanneux, obtenu en décomposant l'hydrate ferrique par le moyen d'une dissolution de chlorure stanneux, est blanc, mais ordinairement coloré en jaunâtre par une certaine quantité d'oxyde ferrique qui se trouve mêlée avec lui : il a une consistance très-mucilagineuse, et l'on a de la peine à le réunir sur un filtre. L'oxyde, à l'état anhydre, est une poudre d'un gris-brun. Chauffé avec le contact de l'air, il se convertit en oxyde stannique. Étant encore humide, il se dissout dans l'ammoniaque, ce que ne fait pas l'oxyde stanneux. Il se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique étendu, et plus facilement dans celui qui est concentré. La dissolution, comme celle de l'oxyde stanneux, donne, quand on y verse une dissolution de chlorure aurique, un précipité de pourpre de Cassius, ce qui la distingue de celle de l'oxyde stannique.

3° Oxyde stannique, $\ddot{S}n$.

A l'état de pureté, l'oxyde stannique est blanc ou jaunâtre, quand on l'a fait rougir au feu. Celui qu'on rencontre dans la nature a ordinairement une teinte plus foncée, due à des substances étrangères, qui s'y trouvent mêlées par accident. Lorsqu'on le fait rougir, il devient tout-à-fait insoluble dans les acides, et il ne recouvre sa solubilité dans ces réactifs qu'après avoir été fondu avec un excès de carbonate potassique ou sodique. A l'état de pureté, il n'est pas fusible, à moins qu'on n'emploie une chaleur très-violente; mais il fond aisément en un émail avec des substances basiques. L'hydrate stannique qui a été obtenu en traitant l'étain par l'acide nitrique est blanc et insoluble, même avec le secours de la

chaleur, dans presque tous les acides, notamment les acides sulfurique et nitrique. Il est totalement insoluble aussi dans l'acide chlorhydrique un peu concentré, même à la faveur de l'ébullition; cependant lorsque après l'avoir traité par cet acide, on le laisse se déposer, puis qu'on décante l'acide, l'oxyde demeuré indissous, qui s'est emparé d'acide chlorhydrique, mais sans pouvoir se dissoudre dans un excès de ce dernier, est soluble en totalité dans l'eau pure. Si l'on fait bouillir cette dissolution, l'oxyde stannique se sépare, et après le refroidissement il ne se redissout plus dans la liqueur.

La dissolution aqueuse de ce chlorhydrate stannique se comporte, avec les réactifs, autrement que la dissolution aqueuse du chlorure stannique volatil (liqueur de Libavius), et même que la dissolution dans les acides de l'oxyde stannique qu'on a précipité par l'ammoniaque d'une dissolution aqueuse de chlorure stannique. Cette dernière se comporte, avec les réactifs, comme une dissolution de chlorure stannique dans l'eau. L'hydrate stannique précipité d'une dissolution aqueuse de chlorure stannique par le moyen de l'ammoniaque, et qu'on a fait sécher (opération pendant laquelle il faut éviter la chaleur), diffère déjà par ses caractères extérieurs de celui qu'on prépare avec l'acide nitrique. Il consiste en des fragmens translucides, qui ont une cassure vitreuse, tandis que ce dernier est pulvérulent. Après avoir été rougis, les deux oxydes se comportent exactement de la même manière. Tous deux sont alors absolument insolubles dans les acides.

La dissolution du chlorure stannique ne se décompose pas par une ébullition prolongée. On a beau même ajouter une quantité assez considérable d'acide nitrique, et faire bouillir le tout pendant long-temps, il ne se précipite point d'oxyde stannique insoluble, qui, dans ce cas, ne se forme, au milieu d'un dégagement de vapeurs abondantes d'acide nitreux, qu'après que la dissolution de chlorure stannique, mêlée avec l'acide nitrique, a été amenée à un assez haut degré de concentration, par l'évaporation.

Une dissolution de *potasse* produit, dans la dissolution du chlorure stannique, un volumineux précipité blanc d'hydrate stannique, qui se dissout avec une facilité extrême dans un léger excès du réactif, et la dissolution ne se trouble pas, même après avoir été conservée pendant long-temps. L'hydrate stannique produit par

l'oxydation, au moyen de l'acide nitrique, ne se dissout qu'en partie dans un excès de potasse; la dissolution, abandonnée à elle-même, dépose, au bout d'un long espace, une grande quantité, mais non la totalité de l'oxyde stannique qu'elle contenait, de sorte qu'elle en retient encore beaucoup. Une dissolution de potasse, versée dans la dissolution aqueuse du chlorhydrate stannique, produit un précipité blanc, qui est peu soluble dans un excès du réactif, même lorsqu'on le fait bouillir avec lui.

L'*ammoniaque* détermine, dans les dissolutions de chlorure stannique, un volumineux précipité blanc d'hydrate stannique, qui est soluble dans un grand excès du réactif. Cependant la dissolution reste toujours un peu trouble; avec le temps, elle s'éclaircit; mais, plus tard, elle dépose un précipité abondant et volumineux. Le précipité déterminé par l'ammoniaque se dissout avec facilité dans tous les acides, meme dans l'acide nitrique. L'oxyde stannique produit par l'oxydation au moyen de l'acide nitrique n'est pas soluble dans l'ammoniaque : la dissolution aqueuse du chlorhydrate de cet oxyde, dans laquelle on verse de l'ammoniaque, donne un précipité blanc, qui se dissout très-peu dans un excès du réactif.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans la dissolution du chlorure stannique, un précipité blanc d'hydrate stannique, dont la formation s'accompagne d'un dégagement de gaz acide carbonique, et qui est complètement soluble dans un excès du réactif. Cependant un nouveau précipité blanc se forme, au bout de quelque temps, dans cette dernière dissolution, d'où l'oxyde stannique finit par se séparer en totalité. L'oxyde produit par l'acide nitrique ne se dissout point dans une dissolution de carbonate potassique. Une dissolution de carbonate potassique, qu'on verse dans la dissolution aqueuse du chlorhydrate de cet oxyde, fait naître un volumineux précipité blanc, insoluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* donne, dans les dissolutions du chlorure et de l'oxyde stanniques, avec dégagement de gaz acide carbonique, un précipité blanc d'hydrate stannique, qui ne se dissout point dans un excès du réactif.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de même.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit un précipité blanc de phosphate sodique.

Une dissolution d'*acide oxalique* n'en fait naître aucun dans les dissolutions neutres du chlorure et de l'oxyde stanniques.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* n'en produit pas sur-le-champ dans ces dissolutions. Au bout de quelque temps, il apparaît un trouble blanc, et après un long repos, la liqueur entière se prend en une gelée épaisse, ferme, jaunâtre, qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique. Une dissolution de cyanure ferroso-potassique ne détermine qu'au bout d'un laps de temps bien plus long la formation d'une gelée dans les dissolutions étendues des sels stanniques.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* n'occasione point de précipité dans les dissolutions des sels stanniques.

L'*infusion de noix de galle* n'en fait pas naître sur-le-champ dans les dissolutions neutres du chlorure et de l'oxyde stanniques; mais, avec le temps, le mélange se prend en gelée, surtout quand on opère sur la dissolution de chlorure.

Le *sulfhydrate ammonique* donne, dans les dissolutions neutres du chlorure et de l'oxyde stanniques, un précipité jaune de sulfure d'étain au maximum de sulfuration. Ce précipité se dissout dans un excès du réactif, comme aussi dans l'ammoniaque, la dissolution de potasse pure et celle de carbonate potassique; dans les dissolutions de potasse pure et de carbonate potassique, il se dépose de l'oxyde stannique.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne produit pas sur-le-champ de précipité dans les dissolutions d'oxyde stannique neutres ou acides étendues. Au bout de quelque temps, on en voit paraître un jaune de sulfure d'étain au maximum de sulfuration, qui augmente par l'effet d'un long repos. Ce précipité jaune se forme plus rapidement lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'oxyde stannique avec du sulfide hydrique dissous dans l'eau. Il a, sous le rapport de la couleur, quelque analogie avec celui que le gaz sulfide hydrique occasione dans les dissolutions de l'acide arsénieux. Il se dissout également, comme celui-ci, dans les dissolutions de potasse et d'ammoniaque. Mais ce qui le distingue du précipité de sulfure d'arsenic, c'est qu'il ne se volatilise

pas complètement comme lui par l'action de la chaleur, et que, quand on le fait rougir suffisamment long-temps au contact de l'air, il se convertit en oxyde stannique.

Une baguette de *zinc métallique*, plongée dans une dissolution de chlorure ou d'oxyde stannique, produit, avec dégagement de gaz hydrogène, un précipité gélatineux blanc, qui est de l'oxyde stannique.

Une dissolution d'*iodure potassique* ne détermine pas de précipité dans ces dissolutions.

Une dissolution de *chlorure aurique* n'en produit pas non plus.

Les sels stanniques se décomposent quand on les fait rougir au feu.

Leurs dissolutions rougissent le papier de tournesol.

Les combinaisons de l'oxyde stannique qui sont insolubles dans l'eau ne se dissolvent ordinairement dans l'acide chlorhydrique que quand on ne les a point fait préalablement rougir. La présence de l'oxyde stannique dans ces dissolutions acides se reconnaît principalement au précipité jaune que le gaz sulfide hydrique y fait naître, et qui est soluble dans le sulfhydrate ammonique. Lorsque la combinaison stannique a été rougie, et par-là rendue insoluble dans l'acide chlorhydrique, on la fait fondre dans un creuset en platine, avec le double ou le triple de son poids de carbonate potassique ou sodique sec, et l'on dissout la masse fondue dans de l'acide chlorhydrique étendu; l'oxyde stannique se reconnaît ensuite dans cette dissolution à l'aide des moyens qui ont été indiqués plus haut. On conçoit, du reste, que cette méthode n'est applicable qu'autant que l'oxyde stannique se trouve combiné avec un acide dont le gaz sulfide hydrique n'opère pas la précipitation. Cependant il est plus facile de reconnaître avec le secours du chalumeau la présence de l'oxyde stannique dans les combinaisons stanniques insolubles.

Au *chalumeau*, les sels stanniques se réduisent, tout comme les sels stanneux, en étain métallique.

Les dissolutions stanniques se reconnaissent aisément à la manière dont elles se comportent avec la dissolution du sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique. C'est au chalumeau que les

combinaisons stanniques se distinguent le mieux des arséniates et des arsénites.

La présence de *substances organiques* non volatiles peut quelquefois empêcher les alcalis de précipiter l'oxyde stannique.

34. OXYDE ANTIMONIQUE, $\ddot{S}b$.

A l'état de pureté, l'oxyde antimonique est blanc. Exposé à l'action d'une chaleur qui ne soit pas très-forte, il fond en une masse jaune, qui, après le refroidissement, est blanche et cristalline. Lorsqu'on le chauffe à l'abri du contact de l'air, il peut être sublimé complètement et obtenu en aiguilles brillantes. Chauffé à l'air, il répand une fumée blanche, et se convertit partiellement en acide antimonieux. Du charbon avec lequel on le fait chauffer le réduit aisément en antimoine métallique. Lorsqu'on le fond avec du sulfure antimonique, il se combine facilement avec ce corps, et produit ainsi un verre rouge. Il n'est pas soluble dans l'acide nitrique, sans toutefois y être aussi complètement insoluble que l'oxyde stannique, car la liqueur acide qui est demeurée pendant quelque temps en contact avec lui en contient toujours une petite quantité. L'acide chlorhydrique le dissout; mais la dissolution devient laiteuse quand on y verse de l'eau; il se sépare ainsi une combinaison volumineuse d'oxyde antimonique et de chlorure antimonieux, qui finit avec le temps par gagner le fond du vase. Si l'on ajoute à la liqueur laiteuse assez d'acide chlorhydrique pour l'éclaircir, l'acide nitrique n'y fait point naître de précipité. Lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique à une dissolution d'oxyde antimonique qui a été rendue laiteuse par l'eau, elle devient limpide. Cependant les deux liqueurs se troublent un peu par l'effet d'un repos prolongé. Les réactifs donnent lieu aux phénomènes suivans dans une dissolution de chlorure antimonieux à laquelle on a ajouté assez d'acide chlorhydrique pour la rendre claire.

Une dissolution de *potasse* produit un volumineux précipité blanc d'oxyde antimonique, qui se redissout complètement dans un grand excès du réactif. Si l'on n'ajoute pas assez de potasse pour dissoudre le volumineux précipité, et qu'on laisse le tout en repos pendant long-temps, ce précipité gagne le fond au bout de

quelque temps ; il diminue de volume, et des grains cristallins d'une combinaison d'oxyde antimonique et de potasse se déposent sur les parois du vase. La liqueur, après avoir été séparée du précipité par la filtration, retient encore beaucoup d'oxyde antimonique, mais d'autant moins, cependant, qu'on a employé moins de dissolution de potasse.

L'*ammoniaque* forme, dans la dissolution d'oxyde antimonique, un précipité abondant et volumineux qui, au bout de quelque temps, gagne le fond du vase. Ce précipité n'est point soluble dans un excès du réactif, car la liqueur qu'on en sépare par la filtration ne contient aucune trace d'oxyde antimonique.

Une dissolution de *carbonate potassique* donne lieu à un volumineux précipité, qui avec le temps gagne le fond du vase. Un excès de réactif redissout un peu d'oxyde antimonique.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *carbonate sodique* agit de même : seulement, par l'effet du repos, l'oxyde antimonique se sépare plus complètement encore de la liqueur, en sorte qu'elle n'en contient plus après avoir été filtrée.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de même.

Une dissolution de *phosphate sodique* donne dans la dissolution de l'oxyde antimonique un abondant et volumineux précipité, qui ne gagne point le fond du vase avec le temps. La liqueur qu'on en sépare par la filtration contient encore beaucoup d'oxyde antimonique dissous.

Une dissolution d'*acide oxalique* produit en abondance un volumineux précipité blanc, qui finit par gagner le fond. Au bout d'un long espace de temps, l'acide oxalique précipite si complètement l'oxyde antimonique, que la liqueur n'en retient plus du tout après avoir été filtrée. Quand on ajoute trop d'acide oxalique, le précipité n'apparaît pas de suite : on ne le voit se manifester qu'au bout d'un certain temps ; mais, dans ce cas aussi, tout l'oxyde antimonique est séparé de la liqueur.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc, qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique, et qui en conséquence ne peut point dépendre de l'eau du réactif.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne détermine pas de précipité ; s'il se produit un léger trouble, on le fait disparaître par l'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, et ce trouble n'est probablement occasioné que par l'eau du réactif.

L'*infusion de noix de galle* produit un précipité blanc ou faiblement jaunâtre.

Le *sulfhydrate ammonique* en produit un rouge de sulfure d'antimoine, qui se redissout complètement dans un excès du réactif: la dissolution est activée par l'action de la chaleur, et elle a lieu plus facilement lorsque le sulfhydrate ammonique est jaune et préparé depuis quelque temps, ou quand on ajoute un peu de soufre réduit en poudre fine. Si la dissolution d'oxyde antimonique contient des oxydes métalliques étrangers, par exemple de fer, de plomb, de cuivre, etc., ceux-ci se séparent à l'état de sulfures métalliques noirs, lorsque le sulfure d'antimoine se dissout dans le sulfhydrate ammonique.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* fait naître un précipité rouge de sulfure d'antimoine dans les dissolutions antimoniques acides et neutres. Si la dissolution antimonique est neutre et étendue, le gaz sulfide hydrique commence par la colorer en rouge, sans donner de précipité; mais il en paraît un aussitôt qu'on verse de l'acide chlorhydrique dans la liqueur, ou seulement qu'on la fait chauffer.

Une baguette de *zinc métallique*, plongée dans les dissolutions antimoniques, en précipite l'antimoine, à l'état métallique, sous la forme d'une poudre noire.

Les sels antimoniques ne peuvent point être calcinés à l'air sans qu'ils se décomposent ou se volatilisent.

Leurs dissolutions, qui sont toujours acides, rougissent le papier de tournesol.

Les combinaisons antimoniques insolubles dans l'eau se dissolvent presque toutes dans l'acide chlorhydrique. Le gaz sulfide hydrique est le meilleur moyen pour reconnaître la présence de l'oxyde antimonique dans cette dissolution ; on retrouve alors, dans la liqueur séparée du sulfure antimonique par la filtration, l'acide avec lequel l'oxyde antimonique était combiné ; cette liqueur, si

la combinaison insoluble était composée d'oxyde antimonique et d'une base, contient également celle-ci à l'état de chlorure.

Au *chalumeau*, les sels antimoniques, mêlés avec de la soude, se réduisent, à la flamme intérieure, en antimoine métallique, qui, une fois fondu, dégage pendant long-temps une épaisse fumée blanche, sans qu'on ait besoin de le chauffer de nouveau. Dès que cette fumée cesse, le globule métallique qui reste s'enveloppe d'un réseau de cristaux, qui consistent en oxyde antimonique. Le charbon se recouvre d'une fumée blanche.

La manière dont les dissolutions antimoniques se comportent avec la dissolution du sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique est le caractère à l'aide duquel il est le plus facile de les distinguer.

La présence de *substances organiques* peut modifier diversement la manière de se compórter des réactifs avec les dissolutions de l'oxyde antimonique. Plusieurs d'entre elles s'opposent à la précipitation de l'oxyde par l'eau. C'est ce qui arrive quand on ajoute à sa dissolution des acides organiques non volatils. Les substances organiques volatiles, comme l'alcool pur ou contenant de l'éther, n'empêchent pas une dissolution antimonique de devenir laiteuse.

C'est surtout l'acide tartrique qui s'oppose à la décomposition d'une dissolution antimonique par l'eau, même lorsqu'on ne l'ajoute qu'en très-petite quantité à cette dissolution. Mais son influence ne se borne point là : il change également la manière d'agir de presque tous les réactifs. Comme on a très-souvent occasion, dans les analyses chimiques, de rencontrer l'oxyde antimonique dissous à l'état de tartrate antimonico-potassique (émétique), il importe de connaître la manière dont ce sel se comporte avec les réactifs.

L'émétique produit une dissolution aqueuse parfaitement limpide, et non laiteuse, à cause de la présence de l'acide tartrique.

Une dissolution de *potasse*, versée en petite quantité dans une dissolution d'émétique, produit sur-le-champ un précipité blanc d'oxyde antimonique, qui se dissout complètement et facilement dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque*, même en grande quantité, ne détermine pas sur le champ de trouble. Mais, au bout de quelque temps, elle fait naître un précipité blanc, d'oxyde antimonique, qui n'est point solu-

ble dans un excès du réactif. Quand le tout est resté pendant très long-temps en repos, la liqueur, séparée du précipité par la filtration, contient de l'oxyde antimonique, mais pas beaucoup.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit, non sur-le-champ, mais au bout de quelque temps, un précipité blanc d'oxyde antimonique, qui ne se dissout point dans un excès du réactif. La liqueur qu'on sépare de ce précipité par la filtration retient cependant encore beaucoup d'oxyde antimonique.

Les dissolutions de *bicarbonate potassique*, de *carbonate sodique* et de *carbonate ammoniacal* se comportent presque de même.

Une dissolution de *phosphate sodique* ne produit pas, même à la longue, de précipité dans celle d'émétique.

Une dissolution d'*acide oxalique* n'en produit qu'au bout d'un long laps de temps; ce précipité est peu considérable et ne se redissout pas dans un excès du réactif : la liqueur qu'on en sépare par la filtration retient encore beaucoup d'oxyde antimonique.

Une dissolution d'*acide chlorhydrique*, versée en petite quantité dans celle d'émétique, produit sur-le-champ un précipité abondant, qui se redissout avec une grande facilité dans un excès du réactif.

L'*acide nitrique* en détermine également un, mais qui ne se dissout point dans un excès de l'acide. La liqueur filtrée retient encore de l'oxyde antimonique.

L'*acide sulfurique* étendu en produit un, qui n'est pas soluble dans un excès d'acide. La liqueur séparée de ce précipité par la filtration contient beaucoup d'oxyde antimonique.

L'*acide acétique* et l'*acide tartrique* ne troublent pas la dissolution d'émétique.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* n'y produit pas de précipité.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* n'en fait pas naître non plus.

L'*infusion de noix de galle* en produit sur-le-champ un abondant, volumineux et d'un jaune blanchâtre.

Le *sulfhydrate ammmonique* détermine un précipité rouge de sulfure d'antimoine, qu'un excès du réactif dissout dans les mêmes conditions qu'à l'egard de celui qu'il provoque dans d'autres dissolutions antimoniques (p. 155).

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* n'en produit pas dans les dissolutions étendues d'émétique. La liqueur ne fait que se colorer fortement en rouge. Il n'apparaît un précipité rouge, de sulfure d'antimoine, que quand on vient à ajouter une petite quantité d'un acide quelconque, ou qu'on chauffe la liqueur, ou aussi qu'on la laisse pendant fort long-temps en repos.

Le précipité de sulfure d'antimoine que le gaz sulfide hydrique fait naître dans les dissolutions de l'oxyde antimonique peut acquérir une autre couleur, par la présence de plusieurs substances organiques. Ainsi, quand des liquides albumineux ont été ajoutés à une dissolution d'émétique, la dissolution de sulfide hydrique colore la liqueur en jaune, et, pour peu qu'on ajoute alors d'un acide, il se produit un volumineux précipité jaune, qui reste long-temps en suspension.

Il sera parlé plus loin, quand je traiterai des acides, de deux autres degrés plus élevés d'oxydation de l'antimoine ; l'*acide antimonieux* et l'*acide antimonique*.

35. OXYDES DU MOLYBDÈNE.

1° Oxyde molybdeux. $\dot{M}o$.

L'hydrate molybdeux est noir quand on l'a obtenu en précipitant, au moyen d'un excès d'ammoniaque, une dissolution d'un molybdate alcalin préalablement rendue acide par l'addition d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique, et traitée par le zinc. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il se convertit en acide molybdique. Il est très-soluble dans l'acide chlorhydrique : la dissolution a une couleur noir très-foncée; étendue de beaucoup d'eau, elle est brune. Cette dissolution se comporte de la manière suivante avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse* y produit un précipité brun-noir, d'hydrate molybdeux, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* agit de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* donne un précipité brun-noir d'hydrate molybdeux, qui est un peu soluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* détermine également un précipité brun-noir d'hydrate molybdeux, qui se redissout en entier dans un excès du réactif.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit un précipité brun-noir de phosphate molybdeux.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne donne pas de précipité.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* déterminent des précipités d'un brun-rougeâtre.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans la dissolution molybdeuse saturée avec de l'ammoniaque, un précipité jaune-brun de sulfure de molybdène, qui se dissout complètement dans un excès du réactif, lorsque la dissolution molybdeuse ne contient point d'oxyde zincique.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne produit pas d'abord de précipité dans les dissolutions molybdeuses; mais, au bout de quelque temps, elle en détermine un brun-noir, qui est du sulfure de molybdène.

Les combinaisons de l'oxyde molybdeux avec des acides qui à l'état de liberté sont très-volatils, se décomposent quand on les fait rougir à l'air, et l'oxyde molybdeux se convertit alors en acide molybdique.

Au *chalumeau*, l'oxyde molybdeux se reconnaît à la propriété dont il jouit de communiquer au sel de phosphore avec lequel on le fond sur un fil de platine, à la flamme intérieure, une belle couleur verte, qui est surtout très-prononcée après le refroidissement. Dans la flamme extérieure, la coloration est plus faible, et s'aperçoit moins après le refroidissement. L'oxyde molybdeux traité avec du borax, à la flamme intérieure du chalumeau, s'y dissout avec une couleur, non pas verte, mais brune-rouge. Quand on le traite avec de la soude, sur du charbon, au chalumeau, il se réduit en molybdène métallique, que l'on peut obtenir sous la forme d'une poudre métallique grise, en enlevant le charbon par la lévigation.

C'est principalement par leur manière de se comporter au chalumeau que les combinaisons de l'oxyde molybdeux se distinguent

d'autres substances. Elles diffèrent au chalumeau des combinaisons du cuivre, en ce que, après qu'on y a ajouté de l'étain, elles ne communiquent point de couleur brune au sel de phosphore; des combinaisons du fer, en ce que, à la flamme extérieure, elles ne colorent pas le sel de phosphore en brun-rouge; et des oxydes de l'urane, en ce que celles-ci donnent au borax, dans la flamme extérieure, une couleur sensiblement jaune. Au reste, dans les analyses par la voie humide, les dissolutions des combinaisons molybdeuses peuvent déjà être reconnues à leur teinte foncée, sous le rapport de laquelle il existe de l'analogie entre elles et celles de l'oxyde manganique; mais on les reconnaît plus particulièrement encore au précipité que le sulfhydrate ammonique y produit, et qui se redissout aisément dans un excès du réactif, caractère par lequel les combinaisons molybdeuses se distinguent des autres combinaisons qui leur ressemblent à certains égards.

2° Oxyde molybdique, $\ddot{M}o$.

L'oxyde molybdique s'obtient, par la voie sèche, quand on fait chauffer un molybdate alcalin avec du chlorure ammonique, et qu'on traite la masse par l'eau, après qu'elle a été rougie. Il est d'un brun-noir, et insoluble dans les acides; cependant il peut se faire qu'il contienne une certaine quantité de molybdène. L'hydrate molybdique est brun et volumineux; il se dissout dans les acides, auxquels il communique une couleur brunâtre. Il est également un peu soluble dans l'eau pure; cette dissolution a une couleur brunâtre, et rougit faiblement le papier de tournesol; cependant il suffit, pour en précipiter l'hydrate, d'y dissoudre un sel, par exemple du chlorure ammonique. Lorsqu'on laisse de l'hydrate molybdique humide exposé pendant long-temps à l'air, il absorbe de l'oxygène, prend une teinte verte ou bleue à la surface, et colore alors en vert l'eau qu'on verse dessus. Le chlorure molybdique, correspondant à l'oxyde molybdique, s'obtient en chauffant du molybdène métallique dans du chlore gazeux. A l'état sec, il est doué d'un brillant métallique, a une couleur noire, fond à une douce chaleur, et se volatilise sous la forme d'un gaz rouge foncé. Ce chlorure est soluble dans l'eau. Sa dissolution aqueuse concentrée a une couleur noire, qui devient

brune, et enfin jaune, lorsqu'on y ajoute de l'eau. Cependant si le chlorure molybdique contient du chloride molybdique, ce qui arrive quand le molybdène métallique qu'on a traité par le chlore gazeux contenait lui-même un peu d'oxyde molybdique, il se dissout dans l'eau en lui donnant une belle couleur bleue.

La dissolution de l'oxyde molybdique dans les acides se comporte de la manière suivante avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse* y produit un volumineux précipité noir-brun d'hydrate molybdique, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* agit de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* en donne un brun-clair d'hydrate molybdique, qui est soluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* en détermine un brun clair, qui se dissout dans un excès du réactif.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *phosphate sodique* donne un précipité blanc-brunâtre de phosphate molybdique.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne produit pas de précipité.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* donnent des précipités bruns.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans la dissolution molybdique saturée avec de l'ammoniaque, un précipité jaune-brun de sulfure de molybdène, qui se dissout dans un excès du réactif, et qui est précipité de cette dissolution, avec une couleur jaune-brune, par l'acide chlorhydrique.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne donne pas d'abord de précipité; mais, au bout de quelque temps, il en paraît un brun de sulfure de molybdène.

Au *chalumeau*, l'oxyde molybdique se reconnaît de la même manière que l'oxyde molybdeux.

Les combinaisons de l'oxyde molybdique se distinguent d'autres combinaisons avec lesquelles elles ont de l'analogie par les mêmes caractères qui servent à en distinguer celles de l'oxyde molybdeux. Mais on a de la peine à les distinguer de ces dernières, les unes et les autres se comportant presque de même avec la plupart

des réactifs. Le meilleur moyen pour établir une distinction entre elles consiste à prendre en considération la solubilité dans un excès d'une dissolution de carbonate potassique, qui est plus grande pour l'oxyde molybdeux.

Il sera question, quand je traiterai des acides, du plus haut degré d'oxydation du molybdène, l'*acide molybdique*, et de ses combinaisons bleues avec l'oxyde molybdique.

37. Oxyde tungstique, $\ddot{W}$.

L'oxyde tungstique s'obtient, par la voie sèche, en faisant chauffer des tungstates alcalins avec du chlorure ammonique, et traitant la masse par l'eau, après qu'elle a été rougie. Il a une couleur noire : quelquefois il est jaunâtre; dans ce cas, néanmoins, il se trouve ordinairement combiné avec de l'alcali. Lorqu'on le fait rougir fortement à l'air, il absorbe de l'oxygène, et se convertit en acide tungstique. Il ne se dissout pas dans les acides, et paraît en général ne pas pouvoir se combiner avec eux.

Au *chalumeau*, on reconnaît l'acide tungstique à la propriété dont il jouit de communiquer une belle couleur bleue au sel de phosphore, dans la flamme intérieure ; cette couleur disparaît la plupart du temps dans la flamme extérieure, surtout lorsqu'on fond le globule sur du fil de platine. Quand l'oxyde tungstique contient du fer, le globule acquiert une teinte rouge-de-sang dans la flamme intérieure. Le borax ne prend pas de couleur bleue par l'oxyde tungstique, dans la flamme intérieure, mais devient seulement jaune ou rouge. Lorsqu'on traite cet oxyde avec un peu de soude, sur du charbon, dans la flamme intérieure du chalumeau, on obtient une poudre grise, de tungstène métallique, après avoir enlevé le charbon par la lévigation; si l'on met davantage de soude, on obtient souvent une combinaison d'oxyde tungstique et de soude ayant une couleur jaune et l'éclat métallique.

Je parlerai du plus haut degré d'oxydation du tungstène, l'*acide tungstique*, en traitant des acides.

36. Oxydes du vanadium.

Les réactions indiquées dans cet article sont tirées du mémoire de Berzelius sur le vanadium.

1° Sous-oxyde de vanadium. $\dot{V}$.

Quand le sous-oxyde de vanadium a été obtenu par la réduction de l'acide vandique au moyen du gaz hydrogène, à une chaleur rouge, il est noir et doué de l'éclat demi métallique. Il est infusible. Chauffé à l'air libre, il prend feu, brûle comme de l'amadou, et se convertit en oxyde noir Exposé à l'air, il commence au bout de quelque temps à s'oxyder : si alors on le jette dans de l'eau, on voit celle-ci se colorer en vert, phénomène qui a lieu d'autant plus rapidement que la température à laquelle s'est opérée la réduction du sous-oxyde était moins élevée. Les acides et les alcalis ne dissolvent point le sous-oxyde de vanadium. Cependant, lorsqu'on le laisse peu de temps en contact avec ces réactifs, il se produit des combinaisons d'oxyde vanadique avec l'acide ou l'alcali dont on s'est servi ; par la même raison, l'eau se colore. Les acides ne dissolvent pas le sous-oxyde de vanadium, même à l'aide de l'ébullition, si l'on excepte l'acide nitrique, qui le dissout en prenant une couleur bleue, et avec dégagement de gaz oxyde nitrique.

2° Oxyde vanadique (acide vanadeux), $\ddot{V}$.

Obtenu par une voie sèche, l'oxyde vanadique est noir, terreux et infusible à la température que le verre supporte. L'hydrate vanadique est une masse d'un gris blanc, légère, qui se dépose difficilement dans l'eau. Lorsqu'on a évité le contact de l'air en le faisant sécher, il conserve sa teinte grise après la dessiccation; mais, si l'on n'a pas pris cette précaution, il acquiert une faible nuance bleuâtre. Cet effet a lieu aussi quand on conserve l'oxyde sec dans des vases contenant de l'air. L'hydrate obtenu par la précipitation de la dissolution de ses sels au moyen d'une dissolution de carbonate sodique, contient toujours un peu d'acide carbonique; ce-

pendant il ne s'y trouve que des traces de cet acide, qui ne paraissent point être essentielles.

L'oxyde vanadique se combine tant avec les acides qu'avec les bases. Avec les acides il forme des sels vanadiques. L'hydrate vanadique est plus facilement dissous par les acides que l'oxyde qui a été rougi au feu; ce dernier ne l'est que lentement, mais d'une manière complète. Lorsque l'oxyde vanadique rougi contient un peu de vanadate vanadique, l'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chlore.

La dissolution des sels vanadiques dans l'eau est d'un beau bleu, mais peu foncé et de teinte moyenne. Celle du chlorure vanadique est bleue aussi, parfois cependant brune. Les dissolutions de plusieurs sels vanadiques deviennent vertes quand on les laisse exposées à l'air. Elles ont une saveur douceâtre et astringente, absolument comme les dissolutions des sels ferreux.

Les dissolutions des *alcalis fixes* purs et des *carbonates alcalins fixes* produisent, dans celles des sels vanadiques, un précipité gris-blanc d'hydrate vanadique, qui est redissous par un excès d'alcali : la dissolution a une couleur brune. Un plus grand excès d'alcali fait naître un précipité brun de vanadite alcalin, qui se dissout dans l'eau pure, à laquelle il donne une couleur brune, mais qui est au contraire peu soluble dans une eau alcaline.

Les dissolutions des *bicarbonates alcalins* produisent également dans celles des sels vanadiques un précipité gris d'hydrate vanadique, qui est soluble dans un excès du réactif; la couleur de la dissolution est le bleu pâle.

L'*ammoniaque* en excès détermine aussi un précipité brun, qui forme bien une dissolution brune avec l'eau pure, mais qui est complètement insoluble lorsque l'eau contient de l'ammoniaque, ce qui fait qu'alors la liqueur qui le surnage est incolore.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions des sels vanadiques un précipité jaune de cyanure ferroso-vanadique, qui est insoluble dans les acides et qui verdit à l'air.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* détermine la formation d'une masse verte et gélatiforme, qui est du cyanure ferrico-vanadique.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine dans les dissolutions vanadiques un précipité brun-noir de sulfure de vanadium, qui est soluble dans un excès du réactif; la dissolution a une couleur pourpre foncée.

Le *gaz sulfide hydrique* ne fait point naître de précipité dans les dissolutions vanadiques, soit neutres, soit acides.

L'infusion de noix de galle communique aux dissolutions vanadiques une couleur bleue si foncée, qu'elles paraissent comme de l'encre. Lorsqu'on laisse la liqueur en repos, il s'y forme un volumineux précipité noir de tannate vanadique, au milieu d'un liquide translucide et un peu bleuâtre.

Les sels vanadiques, sous forme solide, sont d'un bleu foncé; quelques-uns cependant sont d'un bleu-clair. La plupart d'entre eux se dissolvent dans l'eau. Les sous-sels et les sels anhydres sont bruns, mais donnent une couleur bleue à l'eau en s'y dissolvant.

La manière de se comporter de l'oxyde vanadique au chalumeau étant la même que celle de l'acide vanadique, il en sera parlé à l'article de ce dernier, comme aussi des moyens propres à distinguer d'autres substances les combinaisons de ce même oxyde.

38. Oxyde chromique, $\ddot{\text{C}}\text{r}$.

L'hydrate chromique est gris-verdâtre. Il se dissout aisément dans les acides, et la dissolution, même étendue, a une couleur verte d'émeraude foncée : cependant elle paraît violette quand on la regarde par transmission à la lumière artificielle. L'hydrate chromique perd son eau lorsqu'on le chauffe. Quand il commence à rougir, il laisse apercevoir un vif dégagement de lumière. La couleur de l'oxyde est le vert foncé. Après avoir été rougi, il est insoluble dans les acides, excepté dans l'acide sulfurique, qui le dissout avec le secours de la chaleur.

La couleur des sels chromiques est verte, ou aussi d'un violet foncé, comme celle, par exemple, de l'alun chromique ou sel double produit par la combinaison du sulfate potassique ou ammonique avec le sulfate chromique. Ces sels violets donnent à froid, dans l'eau, une dissolution violette, au sein de laquelle ils cristallisent quand on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Si, au contraire, on fait bouillir la dissolution aqueuse violette, ou même si on la chauffe plus faiblement, la liqueur devient d'un vert d'émeraude, et le sel ne peut plus cristalliser par l'évaporation spontanée. La dissolution du chlorure chromique correspondant à l'oxyde chromique est d'un vert d'émeraude : même après avoir été évaporé à une chaleur qui ne dépasse pas le point d'ébullition de l'eau, le chlorure conserve cette teinte ; mais si on le chauffe un peu davantage, il devient fleur de pêcher ; cependant il suffit alors de verser de l'eau dessus pour qu'il reprenne sa couleur primitive.

Les dissolutions d'oxyde chromique dans les acides, et celles des sels chromiques dans l'eau, se comportent de la manière suivante avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse*, qu'on y verse en petite quantité, produit un précipité vert clair d'hydrate chromique, qui, à froid, se dissout aisément et complètement dans un excès du réactif. La couleur de la dissolution est alors verte, ordinairement comme l'était celle de la dissolution chromique avant l'addition de la potasse. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, l'oxyde chromique tout entier se précipite avec une couleur verte, et la liqueur qui le surnage est limpide comme de l'eau. Ce précipité paraît également vert à la lumière artificielle.

L'*ammoniaque* détermine, dans les dissolutions chromiques, un précipité gris-bleu d'hydrate chromique, qui a une teinte de violet. Ce précipité paraît entièrement violet à la lumière artificielle. La liqueur qui le surnage est rougeâtre, et contient encore quelques traces d'oxyde chromique, qui peuvent en être précipitées par une digestion prolongée, ou aussi quand on la chauffe jusqu'à la faire bouillir.

Une dissolution de *carbonate potassique* donne, dans la dissolution chromique, un précipité vert clair d'hydrate chromique, contenant cependant un peu d'acide carbonique. Ce précipité devient presque bleu par l'effet d'un repos prolongé, et il semble violet à la lumière artificielle. Mais il s'en redissout une très-grande partie dans un excès du réactif, de sorte qu'alors la liqueur qui le surnage est verte, et plus tard paraît bleuâtre. L'oxyde précipité se dissout complètement dans un très-grand

excès du réactif, et l'ébullition ne précipite rien de cette dissolution.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit un précipité vert clair, qui a la même composition que celui auquel donne lieu le carbonate potassique, et que surnage une liqueur verdâtre. Par l'effet du repos, ce précipité et cette liqueur deviennent bleuâtres. Le précipité paraît violet à la lumière artificielle.

Une dissolution de *carbonate ammonical* se comporte de même.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit un précipité vert clair de phosphate chromique, dans la dissolution chromique neutre.

Les dissolutions d'*acide oxalique*, de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique*, ne produisent pas de précipité dans les dissolutions chromiques.

Une dissolution de *chromate potassique* colore une dissolution chromique acide en brun-jaune foncé; si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se forme ensuite un précipité brun-jaune de chromate chromique, tandis que la liqueur qui surnage reste teinte en brun-jaune. Une dissolution de chromate potassique qu'on verse dans une dissolution chromique neutre, y détermine sur-le-champ un précipité jaune de chromate chromique, et la liqueur qui surnage est colorée en brun-jaune.

Une dissolution d'*iodure potassique* donne, dans une dissolution chromique neutre, un précipité vert-blanchâtre d'iodure de chrome, qui est soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans une dissolution chromique neutre, un précipité verdâtre d'oxyde chromique, qui doit contenir un peu de sulfure de chrome.

La dissolution ou un courant de *gaz sulfide hydrique* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions chromiques acides et neutres.

Les sels chromiques neutres qui sont solubles dans l'eau rougissent le papier de tournesol.

Les sels chromiques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir.

Les sels chromiques insolubles dans l'eau se dissolvent pour la plupart dans les acides, quand ils n'ont point été rougis. Leurs

dissolutions acides se comportent souvent comme les dissolutions acides de l'oxyde chromique pur, de manière que, dans bien des cas, on court le risque de ne pas faire attention à l'acide avec lequel l'oxyde chromique formait des combinaisons insolubles dans l'eau. Cependant on ne tarde pas, en ayant recours au chalumeau, à se convaincre de la présence de l'oxyde chromique dans ces combinaisons.

Au *chalumeau*, l'oxyde chromique et ses combinaisons se reconnaissent très-aisément à la belle couleur verte d'émeraude qu'ils communiquent aux flux. La couleur des flux est également verte dans la flamme intérieure et dans la flamme extérieure, du moins pour le sel de phosphore : ce caractère sert à distinguer, au chalumeau, l'oxyde chromique de l'oxyde cuivrique.

La plupart des combinaisons de l'oxyde chromique, à l'état sec, se distinguent aisément, au chalumeau, même lorsqu'elles sont réduites aux moindres traces, du plus grand nombre des combinaisons dont il a été parlé précédemment. Quand elles sont dissoutes, on les reconnaît à la couleur de leurs dissolutions. On les distingue encore des dissolutions vertes d'autres substances parce que la dissolution de gaz sulfide hydrique n'y fait point naître de précipité, et en général n'y détermine aucun changement. L'oxyde chromique a beaucoup de ressemblance avec l'oxyde uraneux, tant dans ses dissolutions que dans sa manière de se comporter au chalumeau; mais la dissolution uraneuse jaunit par l'acide nitrique, qui lui abandonne de l'oxygène, et après la réaction duquel elle contient de l'oxyde uranique. D'ailleurs, elle diffère encore d'une dissolution chromique par la manière dont elle se comporte avec les dissolutions d'acide oxalique, de cyanure ferroso-potassique et de sulfhydrate ammonique.

La présence de *substances organiques* non volatiles s'oppose à ce que l'oxyde chromique soit précipité de ses dissolutions par les alcalis.

En traitant des acides, je parlerai du plus haut degré d'oxydation du chrome, l'*acide chromique*.

SECTION II.

DES ACIDES.

CHAPITRE Ier. DES OXACIDES.

1. ACIDES DU SOUFRE.

1° ACIDE SULFURIQUE, $\dot{S}$.

A l'état de pureté et anhydre, l'acide sulfurique est une masse cristalline, tenace et semblable à de l'asbeste, qui répand une fumée très-épaisse à l'air. Cet acide sec ne peut à coup sûr se rencontrer que très-rarement dans les analyses. L'acide sulfurique aqueux, tantôt est fumant (huile de vitriol de Saxe), et alors il dépose très-facilement des cristaux quand la température baisse un peu; tantôt, et c'est sous cette forme qu'on le rencontre le plus souvent, il ne fume point (huile de vitriol anglaise), et il a une consistance huileuse. A l'état de pureté, l'acide sulfuriqne, tant celui qui fume, que celui qui ne fume pas, est incolore; cependant le premier surtout a fréquemment une couleur brunâtre, provenant d'une très-petite quantité de matières organiques. Cet acide ne bout qu'à une température bien plus élevée que celle qu'exige l'eau; il ne se décompose point par l'ébullition, exerce une violente action destructive sur les matières organiques, et attire l'humidité de l'air. De la chaleur se développe quand on le mêle avec de l'alcool ou avec de l'eau.

L'acide sulfurique forme avec les bases des sels appelés *sulfates*, parmi lesquels les sursulfates et les sulfates neutres sont tous solubles dans l'eau, à l'exception des combinaisons de l'acide sulfurique avec la baryte, la strontiane, l'oxyde plombique et la chaux, qui sont les unes très-peu solubles, les autres insolubles dans l'eau, et qui ne se dissolvent pas non plus dans un excès d'acides étendus. Les sous-sulfates sont presque tous insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent dans les acides étendus. Les sulfates neutres sont insolubles dans l'alcool fort, à l'exception des combinaisons de l'acide sulfurique avec l'oxyde ferrique, l'oxyde chromique et un petit nombre d'autres bases qui contiennent une grande quantité d'atomes d'oxygène.

Pour découvrir la plus petite quantité possible d'acide sulfurique libre, et pour le distinguer, dans une liqueur, de celui qui, combiné à des bases, forme avec elles des sels solubles, Runge se sert d'une dissolution de sucre de canne. En effet, l'acide sulfurique décompose le sucre à une température de 100 degrés C., en produisant des phénomènes particuliers de coloration qui varient suivant la quantité de sucre mise en contact avec lui. Quand on enduit une plaque de porcelaine d'une dissolution d'une partie de sucre dans trente d'eau, et qu'on chauffe, au moyen de la vapeur aqueuse, une gouttelette de liquide contenant une partie d'acide sulfurique sur trois cents d'eau, suffit pour produire une tache de noir foncé. Si la proportion d'eau est plus considérable, la couleur change, et passe, par exemple, au vert, lorsque l'on fait tomber sur la surface sucrée chaude une goutte de liqueur qui ne contient qu'une seule partie d'acide sulfurique sur huit mille d'eau.

Les dissolutions des sulfates neutres et de ceux aussi qui rougissent le papier de tournesol ne produisent pas ces phénomènes, qui sont, par conséquent, un très-bon moyen pour distinguer la présence de l'acide sulfurique libre de celle de l'acide engagé dans des combinaisons.

L'acide phosphorique et autres ne décomposent pas le sucre de cette manière, ce qui fait que leur présence n'empêche pas de constater celle de l'acide sulfurique.

La présence de l'acide sulfurique se reconnaît très-facilement, soit quand l'acide est à l'état de liberté, soit dans les sels solubles par l'eau, à ce que, même dans des dissolutions fort étendues, l'addition d'une dissolution d'un *sel barytique*, sels parmi lesquels le chlorure barytique est celui qui convient le mieux dans la plupart des cas, produit un précipité blanc de sulfate barytique, qui ne se dissout point lorsqu'on verse dans la liqueur un acide libre, addition pour laquelle on donne généralement la préférence à l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on a versé de l'acide chlorydrique ou de l'acide nitrique dans la dissolution d'un sel qu'on examine, il faut encore remarquer que, si l'on ajoute ensuite une dissolution concentrée de chlorure ou de nitrate barytique, il peut se produire un précipité blanc de chlorure ou de nitrate barytique, parce que ces sels sont beaucoup moins solubles dans les acides libres que dans

l'eau; cependant lorsqu'on ajoute de l'eau, ce précipité se dissout complètement. Quand une liqueur acide ne se trouble pas sur-le-champ, mais seulement au bout de quelque temps, par la dissolution d'un sel barytique, elle contient bien de l'acide sulfurique, mais en quantité extrêmement petite, presque impondérable. Comme, à l'exception de l'acide sélénique, il n'y en a point d'autre que l'acide sulfurique, qui forme avec la baryte une combinaison complètement insoluble dans l'eau et les acides étendus, il est très facile, à l'aide d'une dissolution d'un sel barytique, de reconnaître l'acide sulfurique, et de le distinguer des autres acides, dans les dissolutions.

Les dissolutions des *sels plombiques* déterminent aussi, dans les dissolutions de l'acide sulfurique ou des sulfates, un précipité blanc de sulfate plombique, qui diffère des précipités blancs analogues contenant de l'oxyde plombique, en ce qu'il ne se dissout point dans l'acide nitrique étendu. Cependant il n'est pas à beaucoup près aussi facile de découvrir à l'aide des dissolutions de sels plombiques qu'avec celles de sels barytiques, des quantités très-faibles de sulfates tenues en solution dans un liquide.

Les dissolutions dans l'eau de l'acide sulfurique et celles des sulfates auxquelles on a ajouté un acide libre, ne sont point troublées par la dissolution du *sulfide hydrique*, quand l'acide ne se trouve point combiné avec une base susceptible d'être précipitée par ce réactif.

Pour découvrir la présence de l'acide sulfurique dans les sulfates insolubles dans l'eau, si ces derniers sont des sous-sels, on commence par les dissoudre dans de l'acide chlorhydrique étendu, et, après avoir ajouté de l'eau à la liqueur, on y verse une dissolution de chlorure barytique, qui en précipite du sulfate barytique insoluble.

Mais, pour reconnaître la présence de l'acide sulfurique dans les sulfates qui sont insolubles ou du moins très-peu solubles dans l'eau et les acides, par exemple dans les sulfates barytique, strontianique, calcique et plombique, il faut faire bouillir ces sels avec une dissolution de carbonate potassique ou sodique; ensuite on filtre la liqueur, pour la séparer de ce qui ne s'est point dissous, on la sursature avec de l'acide chlorhydrique, puis on y verse une dis-

solution de chlorure barytique, qui y fait naître un précipité blanc de sulfate barytique, lorsque la combinaison insoluble contenait de l'acide sulfurique.

Les sulfates neutres ne se décomposent point à la chaleur, quand ils ont pour base un alcali, ou de la baryte, de la strontiane, de la chaux, de l'oxyde plombique, de la magnésie. Les sulfates qui ont pour base l'oxyde manganeux, l'oxyde zincique, l'oxyde cobaltique, l'oxyde niccolique, l'oxyde cadmique et l'oxyde cuivrique, ne se décomposent qu'à une très-forte chaleur; cependant la décomposition n'a souvent lieu que d'une manière incomplète, du moins quand le sel est en grande quantité. Les combinaisons de l'acide sulfurique avec l'alumine, l'oxyde ferrique, l'oxyde stannique, et même aussi avec les oxydes ferreux et stanneux, se décomposent plus facilement quand on les chauffe au contact de l'air, et laissent enfin de l'oxyde pur, après avoir été chauffées très-fortement. Celle de l'acide sulfurique avec l'oxyde argentique laisse de l'argent pur, quand on la fait rougir; celles de cet acide avec les oxydes mercureux et mercurique ne laissent aucun résidu.

Les dissolutions des combinaisons neutres de l'acide sulfurique avec les alcalis, la chaux, la magnésie, l'oxyde manganeux et l'oxyde argentique n'altèrent point la couleur du papier de tournesol bleu. Celles des combinaisons neutres de cet acide avec les autres bases, rougissent ce papier.

La présence de l'acide sulfurique dans les sulfates, surtout dans ceux qui n'ont pas pour base un oxyde métallique proprement dit, qu'ils soient d'ailleurs solubles ou insolubles, se reconnaît de la manière suivante au *chalumeau* : on en met une petite quantité sur un globule limpide et incolore obtenu en faisant fondre de la soude et de la silice ensemble sur du charbon, et on chauffe le tout à la flamme intérieure; le globule devient d'un brun foncé, ou, si l'acide sulfurique était en petite quantité, prend une couleur rouge par le refroidissement. On peut aussi faire fondre un peu de sulfate avec de la soude sur du charbon, à la flamme intérieure, et déposer la masse rouge sur une feuille d'argent; si alors on l'humecte un peu, la feuille d'argent devient noire ou d'un jaune foncé à l'endroit où elle était en contact avec cette masse.

Lorsque les sulfates ont pour base un oxyde métallique, la présence de l'acide sulfurique s'y trahit déjà la plupart du temps, au chalumeau, par l'odeur d'acide sulfureux qu'ils exhalent dès qu'on les fait rougir sur du charbon. Mais on procède d'une manière plus sûre en faisant rougir une petite quantité du sel sur du charbon, pour dissiper l'eau de cristallisation, le pulvérisant ensuite dans un petit mortier, et le mêlant avec un peu de charbon en poudre; on chauffe alors le mélange à la flamme du chalumeau, dans un petit tube de verre soudé à l'une de ses extremités, ce qui dégage une grande quantité d'acide sulfureux, qu'on reconnaît non-seulement à son odeur, mais encore à la propriété qu'il a de blanchir une bandelette de papier de Fernambouc humide introduite dans la partie supérieure du tube.

Les combinaisons de l'acide sulfurique avec les alcalis et les terres ne répandent pas l'odeur de l'acide sulfureux quand on les traite de la même manière avec du charbon.

La manière dont l'acide sulfurique et les sulfates se comportent avec une dissolution de baryte est tellement caractéristique, qu'elle ne permet de confondre cet acide avec aucun autre, si ce n'est avec l'acide sélénique, dont il sera question plus loin.

L'acide sulfurique concentré (anglais) dissout, à la température ordinaire, une grande quantité de *substances organiques*, non volatiles et volatiles; et quand on évite autant que possible de chauffer la dissolution, celle-ci forme, après avoir été étendue d'eau, une liqueur tantôt incolore, tantôt plus ou moins brune. Dans ces dissolutions, une partie de l'acide sulfurique est combinée avec une substance organique, conjointement avec laquelle, la baryte, la strontiane, la chaux et l'oxyde plombique, il forme des sels la plupart du temps solubles, rarement peu solubles ou insolubles dans l'eau; ce qui fait qu'on ne peut point, à l'aide du chlorure barytique, déterminer la formation d'un précipité dans les dissolutions des sels que l'acide sulfurique combiné avec la substance organique forme avec d'autres bases. Cependant lorsqu'on a traité, comme il a été dit, une substance organique par l'acide sulfurique, jamais la totalité de l'acide n'est combinée avec elle; il y en a toujours une partie qui se trouve à l'état de liberté; et si l'on étend le tout d'eau, la dissolution donne par conséquent toujours un pré-

cipité de sulfate barytique, dès qu'on y verse une dissolution de chlorure barytique.

2° Acide hyposulfurique, $\dot{\ddot{S}}$.

L'acide hyposulfurique ne peut que rarement se présenter, dans des analyses chimiques, à l'état de pureté et dissous dans l'eau. Il est alors inodore, et exerce une réaction acide fort énergique. Lorsqu'on cherche à le concentrer beaucoup par l'évaporation, il se décompose; du gaz acide sulfureux se dégage, et il reste de l'acide sulfurique. Cet acide forme des sels solubles avec toutes les bases, ce qui fait que les dissolutions barytiques, strontianiques, calciques et plombiques ne produisent de précipité ni dans sa dissolution aqueuse ni dans les dissolutions aqueuses de ses sels. Si l'on voit survenir alors un précipité, c'est une preuve que la liqueur contenait en même temps de l'acide sulfurique.

Les dissolutions aqueuses de l'acide hyposulfurique se comportent de même que celles de ses sels. Il y a plusieurs moyens qui le font très-aisément découvrir dans ces dernières.

Quand on verse de l'*acide chlorhydrique* dans la dissolution d'un hyposulfate, il ne se manifeste aucun changement à froid. Mais si l'on fait bouillir la dissolution avec cet acide, une décomposition a lieu; il s'exhale bien manifestement une odeur d'acide sulfureux, et la liqueur contient ensuite de l'acide sulfurique, dont la présence est facile à reconnaître au moyen d'une dissolution d'un sel barytique. Dans cette opération il ne se dépose pas la moindre trace de soufre. Si l'acide hyposulfurique était combiné dans la dissolution avec de la baryte, de la strontiane, de l'oxyde plombique ou de la chaux, l'ébullition avec l'acide chlorhydrique fait naître un précipité insoluble ou très-peu soluble, dû à une combinaison d'acide sulfurique avec ces bases.

Le changement produit par l'acide chlorhydrique s'obtient plus facilement encore au moyen de l'*acide sulfurique*. Ce dernier acide ne produit pas non plus de réaction à froid, si ce n'est qu'il détermine un précipité insoluble quand l'acide hyposulfurique était uni à une base avec laquelle l'acide sulfurique forme un sel insoluble; mais, quand on chauffe le mélange, il se dégage une odeur

bien prononcée d'acide sulfureux, qui est plus sensible dans ce cas quand on a opéré avec de l'acide chlorhydrique.

Quand on ajoute de l'acide sulfurique étendu à une dissolution de manganate potassique vert (caméléon minéral), ce qui rend la liqueur d'un rouge foncé, et qu'on y verse ensuite la dissolution d'un hyposulfate, la couleur rouge ne subit aucun changement à froid; mais, dès qu'on fait bouillir le mélange, il se décolore, parce qu'alors seulement se dégage l'acide sulfureux.

Lorsqu'on verse, à froid, de l'acide chlorhydrique dans la dissolution d'un hyposulfate, et qu'on ajoute ensuite une dissolution de *sulfide hydrique* à la liqueur, il ne se sépare point de soufre, même après un long laps de temps, pourvu que l'opération soit faite à l'abri du contact de l'air; mais, pour peu qu'on ait fait bouillir la dissolution de l'hyposulfate avec l'acide chlorhydrique, celle du sulfide hydrique qu'on y ajoute ensuite, produit sur-le-champ un trouble laiteux considérable, dû à du soufre mis en liberté, parce qu'il se trouve alors de l'acide sulfureux dans la liqueur

Quand on a versé de l'acide chlorhydrique à froid dans la dissolution d'un hyposulfate, et qu'on ajoute ensuite une dissolution d'un métal facilement réductible, par exemple, une dissolution de chlorure aurique, il ne se précipite point non plus de métal à froid, mais il s'en précipite à la faveur de l'ébullition, parce qu'alors il se forme de l'acide sulfureux, qui détermine la réduction.

Lorsqu'on traite la dissolution d'un hyposulfate par l'*acide nitrique* à froid, elle n'éprouve aucun changement. Mais, dès qu'on fait bouillir le tout, il se dégage des vapeurs jaunes d'acide nitreux, tandis que l'acide hyposulfurique se convertit en acide sulfurique, et il se produit même alors une fois plus de ce dernier qu'il n'en faut pour saturer la base avec laquelle l'acide hyposulfurique était combiné. Aussi, quand on fait bouillir la dissolution de l'hyposulfate barytique avec de l'acide nitrique, se forme-t-il du sulfate barytique insoluble, et la liqueur qu'on sépare de ce sel par la filtration contient-elle encore de l'acide sulfurique libre.

Si l'on ajoute de l'acide nitrique à la dissolution du *manganate potassique* vert, ce qui la rend d'un rouge intense, et qu'ensuite

on y verse la dissolution d'un hyposulfate, la couleur rouge persiste, sans changement, non-seulement à froid, mais encore par l'ébullition, attendu que l'acide sulfureux mis en liberté se convertit en acide sulfurique.

Lorsqu'on fait passer à froid un courant du *chlore gazeux* à travers la dissolution d'un hyposulfate, l'acide hyposulfurique ne se convertit pas en acide sulfurique; cette conversion n'a lieu que quand, après avoir saturé la liqueur de chlore gazeux, on la chauffe jusqu'à l'ébullition.

Les hyposulfates sous forme solide se reconnaissent aisément à ce qu'il suffit d'en chauffer même une très-petite quantité dans un tube de verre soufflé en boule à l'une de ses extrémités, sur une petite lampe à esprit-de-vin, pour qu'une forte odeur d'acide sulfureux se dégage : il reste alors dans le tube un sulfate neutre, lorsqu'on a chauffé assez long-temps. Les hyposulfates ne noircissent point par l'action de la chaleur.

Lorsqu'on projette un hyposulfate dans du nitrate potassique à l'état de fusion, il se dégage des vapeurs rutilantes d'acide nitreux, et l'hyposulfate se convertit en sulfate.

Au *chalumeau*, les hyposulfates se comportent de même que les sulfates, quand on les fait fondre avec un globule de soude et de silice; ils agissent aussi de la même manière qu'eux sur une feuille d'argent, quand on les y dépose après les avoir fondus avec de la soude sur du charbon (p.172).

On reconnaît les hyposulfates dans leurs dissolutions à ce que, quand on les chauffe avec des acides, ils se convertissent en sulfates et en acide sulfureux. Sous forme solide, ils se trahissent aisément par leur manière de se comporter lorsqu'on les chauffe.

3° Acide sulfureux, $\ddot{S}$.

A l'état de pureté, l'acide sulfureux est un gaz doué d'une odeur particulière et suffocante, au moyen de laquelle on en peut découvrir aisément même les plus faibles quantités. Lorsqu'on le soumet à un froid intense et à une forte pression, on parvient à l'obtenir sous la forme d'un liquide de couleur blanche. Le gaz décolore le papier de Fernambouc humide.

L'acide sulfureux est soluble dans l'eau, et se dissout en plus

grande proportion dans l'alcool. Les dissolutions ont l'odeur suffocante qui caractérise l'acide gazeux ; elles ont aussi une saveur particulière, et décolorent le papier de Fernambouc. Mais lorsqu'elles restent exposées à l'air pendant long-temps, l'acide sulfureux qu'elles contiennent se convertit, totalement ou partiellement, en acide sulfurique.

Les dissolutions de l'acide sulfureux perdent leur odeur quand on les fait bouillir long-temps, parce qu'alors l'acide se volatilise. Elles la perdent également lorsqu'on y fait digérer du suroxyde plombique, parce que l'excès d'oxygène de ce dernier fait passer l'acide à un degré supérieur d'acidification, d'où résulte du sulfate plombique.

Les dissolutions des sulfites solubles n'exhalent pas l'odeur de l'acide sulfureux, quand elles sont neutres; mais elles ont la saveur particulière de cet acide, même quand le sel contient un excès de base. On les reconnaît à l'odeur d'acide sulfureux qu'elles répandent lorsqu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique, ou mieux encore de l'acide sulfurique : dans ce dernier cas, l'odeur de l'acide sulfureux est plus facile à distinguer. Si la dissolution du sulfite est très-concentrée, le gaz acide sulfureux se dégage avec effervescence au moment où l'on verse l'acide : la liqueur restante ne contient point d'acide sulfurique quand on s'est servi d'acide chlorhydrique pour opérer la décomposition. Il ne se sépare également point de soufre pendant cette décomposition. Lorsqu'on verse de l'acide nitrique, à froid, dans la dissolution concentrée d'un sulfite, de l'acide sulfureux se dégage; mais si l'on fait bouillir le tout, il s'exhale des vapeurs rutilantes d'acide nitreux, et il se forme de l'acide sulfurique.

On reconnaît l'acide sulfureux, dans des dissolutions, en ajoutant à celles-ci une dissolution de *sulfide hydrique*, qui donne lieu à un précipité blanc laiteux, de soufre. Si la liqueur contient un sulfite, le précipité de soufre ne paraît que lorsque, avant d'y verser la dissolution du sulfide hydrique, on y ajoute encore de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique.

Quand on ajoute à une dissolution de *manganate potassique* vert, d'abord un peu d'acide sulfurique, qui la rougit fortement, puis

une dissolution d'un sulfite, ou une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, la couleur rouge disparaît sur-le-champ.

Lorsqu'on mêle les dissolutions des sulfites avec celles de quelques sels métalliques, et qu'ensuite on ajoute un acide plus fort, par exemple de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu, les métaux se trouvent réduits par là. Si c'est sur une dissolution de chlorure aurique qu'on opère ainsi, l'or se sépare, même à froid. Si l'on mêle la dissolution d'un sulfite avec une dissolution de nitrate argentique, il peut résulter de là d'abord un précipité blanc de sulfite d'argent, qui est très-soluble dans un excès du sulfite, et qui, avec le temps, mais plus rapidement par l'ébullition, se convertit facilement en argent métallique, lequel couvre souvent les parois du vase d'une pellicule brillante et argentine.

Lorsqu'on fait bouillir la dissolution d'un sel cuivrique avec celles des sulfites alcalins, l'oxyde cuivrique est réduit à l'état d'oxyde cuivreux, qui se combine avec l'acide sulfureux, et produit un volumineux précipité brun clair, lequel se décompose quand on ajoute de l'acide sulfurique étendu. Traitée de la même manière, une dissolution d'acide tellurique dans l'acide chlorhydrique donne un précipité pulvérulent noir, de tellure métallique, et une dissolution d'acide sélénieux en fournit un rouge de cinnabre, qui reste long-temps en suspension, et qui est du sélénium : ce dernier précipité se réduit à un très-petit volume, et prend une couleur noire, quand on le fait bouillir.

La présence de très-petites quantités d'acide sulfureux et de sulfites peut être reconnue en ajoutant à la dissolution de ces corps une dissolution de *chlorure stanneux* dans l'acide chlorhydrique, ou d'abord de l'acide chlorhydrique, et ensuite des cristaux purs de chlorure stanneux. Au bout d'un certain laps de temps, ou la liqueur brunit et dépose ensuite un précipité brun, qui consiste principalement en sulfure d'étain, ou bien, si l'on a employé des cristaux entiers de chlorure stanneux, le dépôt brun les entoure. Le même phénomène arrive souvent lorsqu'on dissout des cristaux purs de chlorure stanneux dans de l'acide chlorhydrique; mais il n'a lieu alors que quand ce dernier acide contient des traces d'acide sulfureux, de la présence desquels il n'y a souvent pas, suivant Girardin, d'autre moyen de se convaincre.

L'acide sulfureux forme des sels solubles avec les alcalis. Ses combinaisons avec les terres sont insolubles dans l'eau, mais elles se dissolvent dans les acides. Voilà pourquoi une dissolution de *chlorure barytique* produit, dans les dissolutions neutres des sulfites, un précipité blanc de sulfite barytique, qui se dissout complètement dans l'acide chlorhydrique étendu. Mais quand la dissolution du sulfite est restée long-temps exposée à l'air, il s'y est formé de l'acide sulfurique par l'absorption de l'oxygène, et le précipité qu'une dissolution de chlorure barytique y fait naître n'est plus complètement soluble dans l'acide chlorhydrique. La dissolution de *chlorure calcique* y détermine également un précipité soluble dans l'acide chlorhydrique. Une dissolution d'un *sel plombique* en fait aussi naître un de sulfite plombique, qui se dissout complètement à froid dans l'acide nitrique; mais lorsque ensuite on fait bouillir le tout, il se dégage des vapeurs jaunes d'acide nitreux, et se forme du sulfate plombique insoluble.

Les sulfites, sous forme solide, se reconnaissent à l'odeur d'acide sulfureux qu'ils répandent lorsqu'on verse dessus un acide, et à ce que, quand on les fait rougir dans un tube de verre soufflé en boule à l'une de ses extrémités, ils commencent ordinairement par entrer en fusion, après quoi ils se convertissent en sulfure métallique et en sulfate. Lorsqu'on verse un acide étendu sur la masse, après qu'elle a été rougie, du gaz sulfide hydrique se dégage, si le sulfure métallique qui a été produit est de nature à pouvoir décomposer l'eau avec le concours d'un acide étendu, et par conséquent à pouvoir occasioner ainsi un dégagement de gaz sulfide hydrique.

Quand on projette un sulfite sur du nitrate potassique en fusion, il se dégage des vapeurs rutilantes d'acide nitreux, et le sulfite se convertit en sulfate.

Au *chalumeau*, les sulfites se comportent de même que les sulfates, quand on les traite avec un globule de soude et de silice, et quand, après les avoir fait fondre sur du charbon avec de la soude, on les projette sur une feuille d'argent

Les sulfites se reconnaissent aisément à l'odeur caractéristique d'acide sulfureux qu'ils exhalent quand on les traite par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique étendu, et dont le déve-

loppement n'est point accompagné d'une séparation de soufre. On les reconnaît aussi à ce qu'ils répandent une odeur d'acide sulfureux, sans qu'il se forme d'acide sulfurique, quand on chauffe leur dissolution avec de l'acide chlorhydrique. Ce dernier caractère les distingue des hyposulfates. On peut encore les distinguer très-bien de ces derniers par la manière dont leurs dissolutions se comportent avec celles du chlorure barytique, du chlorure calcique et des sels plombiques, ainsi qu'à celle dont eux-mêmes se comportent, sous forme solide, lorsqu'on les expose à une température élevée. Enfin les propriétés qui viennent d'être exposées établissent également une distinction bien prononcée entre eux et les autres sels.

4° Acide hyposulfureux, $\dot{S}$.

Cet acide n'est à proprement parler point encore connu à l'état de pureté, ni même à celui de combinaison avec l'eau, attendu que, quand on cherche à le dégager des liens de la base, en traitant un de ses sels par un acide plus fort, il ne tarde pas à se décomposer.

Ses combinaisons avec la plupart des bases sont solubles dans l'eau. Cependant l'hyposulfite barytique l'est très-peu: aussi se produit-il, quand on verse du chlorure barytique dans une dissolution qui ne soit pas trop étendue d'un hyposulfite très-soluble, un précipité d'hyposulfite barytique, dont on parvient toutefois à opérer la solution complète en ajoutant beaucoup d'eau.

Il y a plusieurs moyens à l'aide desquels on peut reconnaître l'acide hyposulfureux dans les dissolutions des hyposulfites.

Lorsqu'on verse de l'*acide chlorhydrique* dans ces dissolutions, il se produit au bout de quelque temps un trouble laiteux, occasioné par du soufre mis à nu, et qui va toujours en augmentant, tandis qu'une odeur d'acide sulfureux se dégage. Si la dissolution de l'hyposulfite n'est pas très-étendue, le soufre séparé a une couleur jaune, même lorsque la décomposition par l'acide chlorhydrique a été opérée à froid. La décomposition des hyposulfites en soufre, qui se sépare, et en acide sulfureux, qui se dégage, a lieu lentement, et lors même qu'on chauffe continuellement le mélange, elle n'est point encore achevée au bout de quelques semaines, pour peu que la quantité de sel ne soit pas trop faible; car si, après ce laps

de temps on verse dans la dissolution décomposée par l'acide chlorhydrique une dissolution de nitrate argentique en excès, il se forme bien d'abord un précipité blanc de chlorure argentique, mais, au bout d'un temps plus ou moins long, la couleur de ce précipité devient brune ou noire, parce qu'il se produit du sulfure d'argent.

Les hyposulfites subissent de la part d'autres acides le même changement que celui qui est produit en eux par l'acide chlorhydrique. L'acide nitrique, à froid, agit aussi de la même manière sur ces sels; mais, lorsqu'on fait bouillir la liqueur, il oxyde l'acide hyposulfureux : celui-ci se convertit par-là en acide sulfurique, pendant que du soufre se sépare. Si ce dernier se transforme tout entier en acide sulfurique, l'oxydation de l'acide hyposulfureux se trouve avoir produit une fois autant de cet acide qu'il en faut pour saturer la base en combinaison avec laquelle lui-même constituait un sel neutre.

Une dissolution de *nitrate argentique* produit, dans la dissolution d'un hyposulfite, un précipité qui est blanc dans le premier moment, et qui se compose alors d'hyposulfite argentique. Mais il ne tarde pas à devenir jaunâtre, brun, et enfin noir, ce qui arrive surtout avec rapidité quand on chauffe le tout jusqu'à l'ébullition. Le précipité noir est du sulfure d'argent. La liqueur qu'on en sépare par la filtration contient la moitié du soufre de l'hyposulfite à l'état d'acide sulfurique; c'est pourquoi une dissolution de nitrate barytique y produit un précipité abondant de sulfate barytique Ces phénomènes ont lieu, qu'il y ait excès ou de dissolution d'argent ou de dissolution de l'hyposulfite. Lorsqu'à une dissolution de nitrate argentique on en ajoute une de chlorure sodique ou de chlorure potassique, le chlorure argentique qui résulte de là est dissous complètement par une dissolution d'un hyposulfite : il ne se produit de sulfure d'argent noir, dans cette liqueur, ni avec le temps, ni par l'ébullition.

Une dissolution d'un *sel mercurique* ou de *chlorure mercurique*, versée en grande quantité dans celle d'un hyposulfite, y produit un précipité blanc, qui reste long-temps en suspension dans la liqueur, et qui ne perd sa couleur blanche ni avec le temps, ni par l'ébullition. Ce précipité est une combinaison de sulfure mercurique avec le sel mercurique ou avec le chlorure mercurique qu'on a employé

La liqueur qu'on en sépare par la filtration contient de l'acide sulfurique, et par conséquent elle donne un abondant précipité de sulfate barytique lorsqu'on y ajoute une dissolution de chlorure barytique. Si, au contraire, on verse un grand excès de la dissolution de l'hyposulfite dans une dissolution d'un sel mercurique ou de chlorure mercurique, le précipité qui se produit d'abord est blanc, à la vérité, et alors composé d'hyposulfite mercurique, mais il ne tarde pas à devenir jaune, brun, et enfin noir, ce qui arrive surtout avec rapidité, lorsqu'on fait bouillir le tout. Le précipité noir est du sulfure mercurique ; le liquide qui le surnage contient de l'acide sulfurique.

Une dissolution de *nitrate mercureux* produit sur-le-champ, dans la dissolution de l'hyposulfite, un précipité noir de sulfure mercureux, quelle que soit celle des deux dissolutions qui se trouve en excès.

Une dissolution d'un *sel cuivrique* ou de *chlorure cuivrique* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions des hyposulfites. Cependant, avec le temps, on voit paraître un trouble brun, et du chlorure cuivreux se sépare de la dissolution de chlorure cuivrique. Si, au contraire, on fait bouillir le mélange des deux liqueurs, il se forme très-promptement un précipité noir de sulfure cuivrique ; le liquide surnageant contient de l'acide sulfurique.

Si l'on ajoute à la dissolution d'une très-petite quantité d'un hyposulfite une dissolution de *chlorure stanneux* dans l'acide chlorhydrique, il se forme, au bout de quelque temps, un précipité brun, analogue à celui qui est produit, en pareille circonstance par l'acide sulfureux ou par un sulfite (p. 178); seulement ici sa formation est plus rapide. On peut par-là reconnaître de si faibles traces d'un hyposulfite qu'il n'y aurait guère moyen de les découvrir à l'aide d'autres réactifs.

La plupart des hyposulfites ne changent pas, dans leurs dissolutions, quand on fait bouillir celles-ci. Il faut excepter l'hyposulfite calcique, qui par-là se décompose en sulfite calcique et en soufre.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte de l'acide chlorhydrique sur les hyposulfites à l'état solide, il se dégage avec effervescence du gaz acide sulfureux, qu'on peut aisément reconnaître à son odeur, lors même qu'on n'opère que sur une très-petite quantité d'hyposul-

fite. Si c'est sur une feuille d'argent qu'on humecte ainsi le sel avec de l'acide chlorhydrique, l'argent noircit un peu, au bout de quelque temps, dans l'endroit où reposait la masse imbibée.

Quand on chauffe les hyposulfites sur une lampe à esprit-de-vin, dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, ils se convertissent, comme les sulfites, en sulfure métallique et en sulfate; en même temps, il se dégage un peu de gaz sulfide hydrique, outre l'eau de cristallisation du sel, et il se dépose une petite quantité de soufre.

Les hyposulfites, projetés sur du nitrate potassique en fusion, dégagent des vapeurs rutilantes d'acide nitreux. Mais comme la plupart d'entre eux contiennent beaucoup d'eau de cristallisation, il résulte de là une forte écume.

Au *chalumeau*, les hyposulfites se comportent comme les sulfates, tant avec un globule de soude et de silice, qu'avec une feuille d'argent sur laquelle on les projette après les avoir exposés, avec de la soude, sur du charbon, à l'action de la flamme intérieure.

Les hyposulfites se distinguent tellement par leur manière de se comporter avec l'acide chlorhydrique et plusieurs autres acides, qu'il serait difficile de les confondre avec d'autres sels. Ils diffèrent des hyposulfates et des sulfites, parce que, quand on les décompose à l'aide d'un acide, ils dégagent bien de l'acide sulfureux, comme ces derniers, mais abandonnent simultanément du soufre.

2. ACIDES DU SÉLÉNIUM

1°. ACIDE SÉLÉNIQUE, $\ddot{S}e$.

L'acide sélénique à l'état aqueux est un liquide incolore, de consistance huileuse, qu'on peut chauffer jusqu'à 280 degrés C., sans qu'il se décompose. Lorsqu'on le soumet à une température plus élevée, il se convertit en oxygène et en acide sélénieux. Quand il est concentré, et qu'on le mêle avec de l'eau, il s'échauffe, comme fait l'acide sulfurique en pareil cas.

La dissolution de l'acide sélénique dans l'eau n'est point décomposée par le gaz *sulfide hydrique*. Mais lorsqu'on fait bouillir de l'acide sélénique aqueux avec de l'*acide chlorhydrique*, il se décompose; de l'acide sélénieux est formé, tandis qu'il se dégage du chlore

gazeux, qu'on peut aisément reconnaître à son odeur et à l'action décolorante qu'il exerce sur un papier de tournesol humide suspendu au dessus de la liqueur. Voilà pourquoi un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sélénique, ou d'acide chlorhydrique et d'un séléniate, dissout le platine, comme l'eau régale, ce qui fait qu'on ne doit pas le traiter dans des vaisseaux en platine.

L'acide sélénique aqueux, de même que la plupart des acides aqueux, dissout le zinc et le fer, avec dégagement de gaz hydrogène : il a aussi la propriété de dissoudre l'or ; mais le platine ne s'y dissout point.

Avec les bases, l'acide sélénique forme des sels qui ont la plus grande analogie avec les sulfates correspondans. Les surséléniates et les séléniates neutres sont solubles dans l'eau, à l'exception des combinaisons de l'acide sélénique avec la baryte, la strontiane, la chaux et l'oxyde plombique, qui sont les unes très-peu solubles, les autres insolubles dans ce liquide, et qui, de même que les sulfates correspondans, ne se dissolvent pas non plus à froid dans un acide libre. C'est pourquoi la dissolution d'un *sel barytique* peut tout aussi bien servir à constater la présence de l'acide sélénique dans sa dissolution aqueuse ou dans les dissolutions de ses sels, que celle de l'acide sulfurique ; seulement, pour se convaincre de l'insolubilité dans les acides libres du précipité de séléniate barytique qui se produit, il faut ajouter à la liqueur de l'acide nitrique et non de l'acide chlorhydrique, qui exercerait une action décomposante sur l'acide sélénique.

Quand on fait bouillir long-temps les dissolutions des séléniates avec de l'*acide chlorhydrique*, elles dégagent du chlore gazeux, comme le fait l'acide sélénique lui-même, et l'acide sélénique qu'elles contiennent se transforme en acide sélénieux.

Les dissolutions des séléniates, non plus que l'acide sélénique aqueux lui-même, ne sont précipitées ni par celle du *sulfide hydrique*, ni par un courant de gaz sulfide hydrique, à moins qu'elles ne contiennent un oxyde métallique susceptible d'être précipité par ce dernier à l'état de sulfure métallique. Cependant, lorsque, avant de traiter la dissolution du sel par le gaz sulfide hydrique, on l'a fait bouillir pendant long-temps avec de l'acide chlorhydrique,

le gaz sulfide hydrique lui fait ensuite éprouver le même genre de décomposition qu'à l'acide sélénieux.

Les dissolutions des séléniates ne sont pas plus décomposées que ne l'est l'acide sélénique, étendu lui-même par une dissolution d'*acide sulfureux* dans l'eau. La décomposition a lieu néanmoins lorsque préalablement on les a fait bouillir pendant long-temps avec de l'acide chlorhydrique; l'acide sélénique est alors converti en acide sélénieux, et il subit le même genre de décomposition que ce dernier.

La présence de l'acide sélénique dans les séléniates non susceptibles d'être dissous par l'eau et par les acides peut être constatée de la même manière que celle de l'acide sulfurique dans les sulfates correspondans; mais il est plus facile, en faisant bouillir les *séléniates* insolubles avec l'acide chlorhydrique, de convertir l'acide sélénique en acide sélénieux, dont ensuite on constate la présence; cependant, cette conversion exige beaucoup de temps, pour être complète.

Les sélénites étant presque tous solubles dans les acides, la réduction a lieu d'une manière complète, lorsque la combinaison a été dissoute dans l'acide chlorhydrique. Mais si l'acide sélénique se trouvait combiné avec de l'oxyde plombique, comme alors il se produit du chlorure plombique, la dissolution ne peut point être complète.

Lorsqu'on introduit un séléniate soluble ou même insoluble, par exemple du séléniate barytique, dans une dissolution d'*indigo* par l'acide sulfurique assez étendue d'eau pour qu'elle n'ait plus qu'une couleur faiblement bleuâtre, qu'on ajoute ensuite de l'acide sulfurique, et qu'on chauffe le tout, la dissolution se décolore complètement. Cette décoloration a lieu aussi quand, au lieu d'acide sulfurique, c'est de l'acide chlorhydrique qu'on emploie, parce-qu'alors il y a du chlore mis en liberté, qui décolore la dissolution d'indigo.

Quand on mêle les séléniates sous forme solide avec du chlorure ammonique, et qu'on fait chauffer le mélange dans une petite cornue, il se sublime de sélénium.

Au *chalumeau*, les séléniates se comportent comme les sulfates, soit avec un globule de soude et de silice, soit avec une feuille

d'argent sur laquelle on les projette après les avoir traités avec de la soude, sur du charbon, à la flamme intérieure. Quand on fait fondre ces sels sur du charbon avec de la soude, à la flamme intérieure, ils exhalent l'odeur de raifort qui caractérise le sélénium : ils en répandent aussi une très-forte lorsqu'on les traite avec le sel de phosphore.

L'acide sélénique, soit libre, soit contenu dans les dissolutions des séléniates, ne peut être confondu qu'avec l'acide sulfurique, à cause de la manière dont il se comporte avec la dissolution d'un sel barytique ; mais il s'en distingue par la manière dont il agit sur l'acide chlorhydrique, que l'acide sulfurique ne peut point décomposer.

2°. Acide sélénieux, $\ddot{S}e$.

On obtient l'acide sélénieux en faisant dissoudre du sélénium dans de l'eau régale ou dans l'acide nitrique. A l'état de pureté, et quand il est aqueux, il forme des cristaux qui ressemblent au nitrate potassique, et, à une température inférieure de quelques degrés au point d'ébullition de l'acide sulfurique, il se sublime, sans subir de décomposition, sous la forme d'une masse cristalline anhydre. A l'être de gaz, cet acide a une faible couleur vert-jaunâtre. Il est très-soluble dans l'au ; sa dissolution concentrée dans l'eau chaude cristallise par le refroidissement. Il se dissout aussi dans l'alcool.

Parmi les sélénites, ceux qui ont pour base un alcali sont tous solubles dans l'eau. Les dissolutions des sélénites alcalins neutres exercent une réaction acide. Les combinaisons neutres de l'acide sélénieux avec les terres et les oxydes métalliques sont, les unes insolubles, les autres très-peu solubles dans l'eau. Cependant les acides libres en opèrent la dissolution, quoique plusieurs y soient également très-peu solubles, ou même presque insolubles, comme il arrive entre autres aux sélénites plombique et argentique, traités par l'acide nitrique. Les sursélénites paraissent être tous très-solubles dans l'eau.

Les sélénites neutres solubles sont précipités par les dissolutions des sels *barytiques* ; mais le précipité, qui est du sélénite barytique, se redissout dans les acides libres.

Les dissolutions des sélénites dans l'eau ou dans les acides, et celle de l'acide sélénieux lui-même, ne subissent aucun changement quand on les fait bouillir avec de l'*acide chlorhydrique*.

La dissolution du *sulfide hydrique* ou un courant de ce gaz produit, dans l'acide sélénieux étendu, ainsi que dans les dissolutions des sélénites rendues acides par de l'acide chlorhydrique ou par tout autre, quand ces liqueurs ne contiennent point d'oxyde métallique précipitable de la dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, un précipité jaune citrin de sulfide sélénique, qui devient jaune foncé ou presque rouge de cinnabre lorsqu'on chauffe la liqueur, et qui prend également cette couleur par la dessiccation. Si l'on verse du *sulfhydrate ammonique* dans la dissolution d'un sélénite neutre ou alcalin, il se forme également un précipité jaune de sulfide sélénique, mais qui est très-soluble dans un excès du réactif.

Quand on verse une dissolution aqueuse d'*acide sulfureux* dans la dissolution aqueuse de l'acide sélénieux, ou dans une dissolution soit aqueuse, soit acide, d'un sélénite, l'acide sélénieux se réduit; au bout de quelque temps, du sélénium se sépare, sous la forme d'une poudre rouge-cinnabarin, qui reste long-temps en suspension, trouble le liquide et le colore en rouge; plus tard, des flocons rouges se déposent; si l'on soumet la liqueur à une ébullition prolongée, les particules du sélénium réduit se réunissent, deviennent noires, et occupent alors un très-petit volume. La réduction de l'acide sélénieux a lieu de la même manière, et mieux encore, quand on verse peu à peu dans sa dissolution, ou dans celle d'un sélénite, la dissolution d'un sulfite : alors cependant, si la dissolution du sélénite est neutre, il faut préalablement y ajouter un acide, afin de la rendre acide. Souvent il est très-difficile et fort long d'opérer par l'acide sulfureux la réduction en sélénium de quantités faibles d'acide sélénieux dissous. C'est ce qui arrive surtout lorsque la liqueur contient beaucoup d'acide nitrique. Il faut alors ajouter peu à peu de l'acide chlorhydrique à cette dernière, faire bouillir, puis ajouter encore la dissolution d'un sulfite, et chauffer de nouveau; après quoi le sélénium se précipite, bien que cet effet n'ait quelquefois lieu qu'après un laps de temps assez long.

Une baguette de *zinc métallique* qu'on plonge dans la dissolution

de l'acide sélénieux, ou dans les dissolutions des sélénites rendues un peu acides par l'addition d'un acide, en précipite le sélénium; cependant la précipitation ne s'opère pas complètement. Le zinc se couvre d'abord d'une couche couleur de cuivre, et plus tard le sélénium précipité se sépare sous la forme de flocons rouges, bruns et noirâtres.

La présence de l'acide sélénieux dans les sélénites insolubles par l'eau qu'on a dissous au moyen de l'acide chlorhydrique, se reconnaît à la manière dont cette dissolution acide se comporte avec le gaz sulfide hydrique et avec l'acide sulfureux. Lorsque les sélénites contiennent des oxydes métalliques qui sont aussi précipités par ces deux réactifs, il faut séparer ces oxydes de l'acide sélénieux, en traitant les sels par le sulfhydrate ammonique, ou par d'autres moyens; l'acide chlorhydrique ajouté ensuite à la dissolution dans le sulfhydrate ammonique, précipite du sulfide sélénique. Quand les sélénites insolubles dans l'eau le sont également dans l'acide chlorhydrique, il faut les dissoudre dans l'acide nitrique.

Lorsqu'on mêle les sélénites, sous la forme solide, avec du chlorure ammonique, et qu'on chauffe le tout dans une petite cornue, on obtient un sublimé de sélénium.

Si l'on fait rougir doucement des sélénites, et que ceux-ci contiennent même seulement des traces de substances organiques, une certaine quantité du sel se réduit en sélenium, et si les sélénites sont solubles, ils se dissolvent ensuite, avec une couleur faiblement rougeâtre. Lorsqu'on fait rougir, après l'avoir mêlé avec du charbon en poudre, un sélénite ayant pour base un alcali fixe ou une terre alcaline, il se réduit en sélénium.

Au *chalumeau*, les sélénites se comportent de même que les séléniates (p. 186), et, comme ceux-ci, sont par là faciles à reconnaître.

Le précipité rouge que l'acide sulfureux produit dans l'acide sélénieux et dans les dissolutions rendues acides des sélénites, fait aisément reconnaître ces derniers, et ne permet pas qu'on les confonde avec d'autres substances. Comme le sélénium lui-même ne se comporte pas d'une manière moins caractéristique, on peut encore, pour plus de sûreté, soumettre à un examen ultérieur celui qui s'est réduit ainsi.

3. ACIDES DU TELLURE.

1° ACIDE TELLURIQUE, $\dddot{Te}$.

L'acide tellurique peut, suivant Berzelius, être obtenu en gros cristaux. L'eau le dissout en grande quantité, mais lentement. Sa dissolution étendue rougit le papier de tournesol, mais assez difficilement. Cette dissolution a une saveur métallique, et non acide. L'acide tellurique est soluble dans l'alcool aqueux, mais non dans l'alcool anhydre, et sa dissolution aqueuse, quand elle est saturée, est précipitée par l'alcool. L'acide cristallisé perd une partie de son eau à une température un peu plus élevée que le point d'ébullition de l'eau; il se dissout ensuite très-lentement, mais complètement, dans l'eau, surtout à la faveur de l'ébullition. Lorsqu'on le chauffe plus fortement encore, mais point assez pour le faire rougir, il perd toute son eau, prend une couleur jaune-orangé, et devient complètement soluble dans l'eau froide, dans l'eau bouillante et dans l'acide nitrique bouillant. Traité alors par une dissolution bouillante de potasse pure, il se combine avec l'alcali, mais sans se dissoudre, à moins que la liqueur ne soit très-concentrée. Soumis à une température plus élevée encore, il dégage du gaz oxygène, et se convertit en acide tellureux.

Parmi les sels que l'acide tellurique forme avec les bases, les tellurates alcalins sont solubles dans l'eau, et cependant peu solubles dans les dissolutions alcalines. L'eau qu'on ajoute à la dissolution aqueuse n'y fait point naître de précipité. Lorsqu'on expose ces sels à une température qui ne s'élève pas jusqu'au rouge, ils deviennent souvent absolument insolubles dans l'eau. Les tellurates terreux et métalliques sont pour la plupart insolubles.

Lorsqu'on fait rougir les tellurates, ils entrent en fusion et se convertissent en tellurites, avec dégagement de gaz oxygène.

Les tellurates peuvent se dissoudre à froid dans l'*acide chlorhydrique*, sans se décomposer. On peut ajouter de l'eau à cette dissolution sans qu'elle devienne laiteuse, quand bien même l'acide chlorhydrique y prédominerait peu. Cependant, si on la fait bouillir, du chlore se dégage, et alors l'eau peut faire naître un pré-

cipité blanc d'acide tellureux aqueux, à moins qu'un trop grand excès d'acide ne s'y oppose.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique dans les dissolutions aqueuses des tellurates, qu'on ajoute ensuite une dissolution d'*acide sulfureux* ou d'un *sulfite alcalin*, et qu'on fait chauffer le mélange, le tellure métallique se sépare, sous la forme d'un précipité noir. La même chose arrive avec une dissolution dans l'acide chlorhydrique de tellurates insolubles dans l'eau.

Si l'on verse une dissolution de *chlorure barytique* dans les dissolutions des tellurates neutres, il se produit un volumineux précipité blanc de tellurate barytique, qui devient grenu et pesant au bout de quelque temps, et qui est insoluble dans les acides chlorhydrique et nitrique.

Quand on fait passer un courant de gaz *sulfide hydrique* à travers une dissolution très-étendue d'acide tellurique, la liqueur ne change point d'abord; mais, si on la laisse en repos dans un flacon bouché et dans un endroit chaud, elle devient d'un brun clair au bout de quelque temps, et enfin la paroi interne du flacon se couvre d'une couche de sulfide tellurique ayant le brillant métallique. La liqueur est alors limpide et incolore.

Les tellurates donnent, la plupart du temps, lorsqu'on les fait rougir avec du charbon et un alcali fixe, une dissolution de telluruure métallique ayant la couleur du vin rouge.

Au *chalumeau*, l'acide tellurique se reconnaît dans les tellurates, comme l'acide tellureux dans les tellurites, en lesquels les premiers se convertissent par l'effet de la chaleur rouge.

On peut reconnaître l'acide tellurique dans ses sels par la manière dont il se comporte avec l'acide chlorhydrique et avec l'acide sulfureux. Le solubilité du tellurate barytique dans les acides le distingue du sulfate et du séléniate barytiques.

2° Acide tellureux (Oxyde tellurique), $\ddot{T}e$.

A l'état de pureté, l'acide tellureux a une couleur blanche. Il entre en fusion à un commencement de chaleur rouge, et forme ainsi un liquide limpide, jaune foncé. La masse conserve sa couleur jaune tant qu'elle est chaude; mais après le refroidissement elle est blanche et fortement cristalline. L'acide tellureux, quand on le

fait rougir à l'air, se volatilise complètement. Il ne produit point alors de sublimé cristallin, du moins dans les expériences en petit. Cependant il faut, pour le volatiliser, une chaleur beaucoup plus forte que celle qu'exige l'oxyde antimonique, qui lui ressemble à certains égards. Il se réduit aisément en tellure par le charbon.

L'acide tellureux se dissout peu dans l'acide nitrique, qui ne parvient à en dissoudre une certaine quantité que quand on le met en contact avec du telluré métallique en poudre. Lorsqu'on étend d'eau cette dissolution, elle donne un précipité blanc d'acide tellureux aqueux. Cependant lorsqu'on la fait chauffer avant d'y ajouter de l'eau, ou si on la laisse reposer pendant quelques heures, l'acide tellureux dissous se dépose, à l'état anhydre, sous la forme de grains cristallins, et l'acide n'en retient plus alors qu'une très-petite quantité, qu'on ne peut plus précipiter en versant de l'eau dans la liqueur.

L'acide tellureux anhydre n'est que très-peu soluble dans l'eau. La dissolution ne rougit pas le papier de tournesol. Il est peu soluble aussi dans les acides, de même que dans l'ammoniaque et dans les dissolutions des carbonates alcalins, du moins lorsqu'on ne le fait pas bouillir long-temps avec ces liquides. Il se dissout, au contraire, dans les dissolutions de potasse et de soude pures.

L'acide tellureux aqueux est très-soluble dans l'acide chlorhydrique. Il se dissout lentement dans l'ammoniaque; il est très-soluble dans une dissolution d'hydrate potassique, et se dissout, à la faveur de l'ébullition, dans une dissolution de carbonates d'alcalis fixes.

L'acide tellureux aqueux s'obtient en traitant par l'eau soit une dissolution nitrique récemment préparée, soit le chloride tellurique, ou bien en faisant fondre de l'acide tellureux anhydre avec un poids égal au sien de carbonate potassique, laissant la masse en fusion jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz acide carbonique, dissolvant dans l'eau le tellurite potassique qui s'est produit ainsi, et ajoutant de l'acide nitrique à la liqueur, jusqu'à ce qu'elle commence à rougir sensiblement le papier de tournesol. Il est blanc, léger, terreux, non cristallin. Il rougit le papier de tournesol humecté, et à l'état humide, il se dissout en quantité nota-

ble dans l'eau. La dissolution rougit également le papier de tournesol; mais, lorsqu'on la chauffe, il s'en sépare de l'acide tellureux anhydre en grains, et elle ne rougit plus ensuite le papier de tournesol. L'acide tellureux aqueux perd également son eau par une dessiccation légère, et devient de l'acide tellureux anhydre.

L'acide tellureux aqueux se dissout aisément dans l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et autres acides. La dissolution nitrique est la seule de laquelle il se sépare de l'acide tellureux anhydre, au bout de quelque temps, ou par l'action de la chaleur. Ce phénomène n'a point lieu avec la dissolution dans les autres acides.

L'eau qu'on ajoute aux dissolutions dans les acides, surtout à celle dans l'acide chlorhydrique, produit, quand ces liqueurs ne contiennent pas trop d'acide libre, un précipité d'acide tellureux aqueux, absolument comme font les dissolutions de l'oxyde antimonique dans l'acide chlorhydrique. Un acide libre redissout ce précipité.

Si l'on ajoute, à une dissolution d'acide tellureux aqueux dans l'acide chlorhydrique, une dissolution de *potasse*, d'*ammoniaque*, de *carbonate potassique*, de *bicarbonate potassique*, ou de *carbonate ammoniacal*, on obtient un abondant précipité blanc d'acide tellureux aqueux, qui se redissout complètement dans un excès du réactif. La dissolution de l'acide tellureux traitée par le carbonate potassique en excès, devient quelquefois verdâtre par l'effet d'un repos prolongé. Cette couleur disparaît lorsqu'on chauffe la liqueur, et revient après le refroidissement.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit un précipité blanc, même dans la dissolution un peu acide de l'acide tellureux.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne fait point naître de précipité.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* sont dans le même cas que la précédente.

Le *sulfhydrate ammonique* qu'on verse dans une dissolution d'acide tellureux saturée avec de l'alcali, donne un précipité brun de sulfure de tellure, qui, en grande masse, paraît presque noir. Ce précipité se redissout avec beaucoup de facilité dans un excès du réactif.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* détermine sur-le-champ, dans une dissolution acide d'acide tellureux, un précipité brun de sulfure de telluro, qui, sous le rapport de la couleur, a de la ressemblance avec celui que le gaz sulfide hydrique fait naître dans les dissolutions stanneuses.

Une dissolution d'*acide sulfureux* ou d'un *sulfite alcalin* détermine, dans la dissolution acide de l'acide tellureux, un précipité noir de tellure métallique. Lorsque la quantité d'acide tellureux est peu considérable, ce précipité n'apparaît qu'au bout d'un certain laps de temps, ou lorsqu'on chauffe la liqueur.

Une baguette de *zinc métallique* qu'on plonge dans les dissolutions de l'acide tellureux précipite le tellure, à l'état métallique, sous la forme d'une volumineuse masse noire.

Les dissolutions de l'acide tellureux soluble sont précipitées en blanc par une *infusion de noix de galle*, ce qui les distingue de celles des tellurates, que ce réactif ne précipite pas.

Les combinaisons de l'acide tellureux qui sont insolubles dans l'eau se dissolvent pour la plupart dans l'acide chlorhydrique. Ces dissolutions sont ordinairement jaunes, et elles ne répandent pas l'odeur du chlore quand on les chauffe, ce qui les distingue des combinaisons de l'acide tellurique. Lorsqu'il n'y a pas trop d'acide chlorhydrique, la dissolution précipite de l'acide tellureux aqueux dès qu'on y ajoute de l'eau. L'acide tellureux peut encore être précipité de ces dissolutions par le gaz sulfide hydrique ou par l'acide sulfureux, et l'on retrouve, dans la liqueur filtrée, la substance qui était combinée avec l'acide tellureux, si toutefois elle n'est pas précipitable elle-même par le sulfide hydrique ou l'acide sulfureux. Les combinaisons de l'acide tellureux avec les alcalis sont solubles aussi dans l'eau; celles avec les autres bases y sont insolubles ou peu solubles.

On peut encore reconnaître aisément l'acide tellureux dans ses combinaisons, en faisant rougir celles-ci avec de l'alcali et du charbon, opération qui doit être faite dans des tubes de verre soudés à l'une de leurs extrémités, quand on ne dispose que de petites quantités; on traite ensuite la masse par l'eau, ce qui fait obtenir une dissolution rouge de tellurure potassique ou de tellurure sodique.

Au *chalumeau*, l'acide tellureux se reconnaît à la facilité extrême avec laquelle il se réduit sur du charbon, dans la flamme intérieure : le métal réduit se volatilise très-aisément, en s'oxydant de nouveau, et couvre alors le charbon d'une fumée blanche. Pour distinguer au chalumeau l'acide tellureux de l'oxyde antimonique, il faut le chauffer dans un tube de verre ouvert aux deux extrémités : l'acide tellureux se sublime à la partie supérieure plus froide du tube, sous la forme d'une fumée blanche, qui, là où on la chauffe, se fond en gouttelettes, phénomène qu'on ne parvient cependant à bien observer que quand la couche du sublimé n'était pas trop mince. L'oxyde antimonique, sublimé de la même manière dans un tube de verre ouvert aux deux bouts, prend bien aussi la forme d'une fumée blanche, mais celle-ci peut être chassée d'un point dans un autre par l'action de la chaleur, de manière que la place qu'occupait d'abord le sublimé demeure vide. On peut aussi distinguer les deux oxydes l'un de l'autre, à ce que l'enduit blanc dont l'oxyde antimonique couvre le charbon disparaît au feu de réduction, en donnant une teinte bleuâtre à la flamme, ou même sans la colorer, tandis que l'acide tellureux lui en communique une d'un beau vert.

Les dissolutions de l'acide tellureux se reconnaissent aisément à la manière dont elles se comportent avec le gaz sulfide hydrique, ainsi qu'au précipité brun qu'y produit le sulfhydrate ammonique, et qui est très-soluble dans un excès du réactif; car celles de l'oxyde stanneux sont les seules avec lesquelles on pourrait les confondre sous ce rapport. Il est bien vrai que le sulfhydrate ammonique détermine également un précipité brun dans les dissolutions stanneuses (p. 147); mais ce précipité est beaucoup moins soluble dans un excès du réactif. Les dissolutions stanneuses diffèrent encore des dissolutions de l'acide tellureux par leur manière de se comporter avec l'ammoniaque, avec les carbonates alcalins, et surtout avec une dissolution d'or (p. 144), dans laquelle l'acide tellureux ne forme pas de composé analogue au pourpre de Cassius. En général, l'acide tellureux diffère par sa volatibilité de presque tous les autres acides dans les dissolutions desquels le sulfhydrate ammonique détermine un précipité susceptible d'être dissous par un excès du réactif. On le distingue de l'oxyde antimonique, au chalumeau, par les carac-

tères qui ont été indiqués plus haut, et, dans ses dissolutions, par la couleur différente qu'affecte le précipité dû à l'action du gaz sulfide hydrique. Il n'y a pas moyen de le confondre avec les acides de l'arsenic.

4. ACIDES DU NITROGÈNE.

1° Acide nitrique, $\dddot{N}$.

L'acide nitrique n'a point encore été obtenu à l'état anhydre. Il forme avec l'eau un liquide limpide, et lorsqu'il est aussi concentré que possible, il se volatilise à une température moins élevée que celle de l'eau bouillante; mais quand il contient davantage d'eau, ce qui est l'état dans lequel on le rencontre le plus souvent, la chaleur qu'il exige pour bouillir va jusqu'à 120 degrés C., et même jusqu'à 125 degrés dans des vaisseaux de verre. Cependant lorsqu'il contient davantage d'eau, son point d'ébullition baisse d'autant plus que la proportion de l'eau ajoutée est plus considérable. L'acide nitrique le plus concentré se décompose très-aisément; lorsqu'on le distille, il dégage des vapeurs rouges d'acide nitreux, et prend une teinte jaune. L'exposition à la lumière solaire et plusieurs autres causes lui font également prendre une couleur jaune, dont la manifestation est accompagnée d'un dégagement d'oxygène.

L'acide nitrique étendu d'eau, de la force qu'a celui qu'on rencontre ordinairement dans le commerce, oxyde la plupart des substances. Presque tous les métaux sont oxydés par lui; il subit alors une décomposition partielle, et se convertit ordinairement en oxyde nitrique, plus rarement en oxyde nitreux ou en acide nitreux. L'oxyde nitrique s'échappe à l'état de gaz, et, en absorbant l'oxygène de l'atmosphère, devient de l'acide nitreux. Voilà pourquoi des vapeurs rutilantes se dégagent quand on traite un métal par l'acide nitrique. Les métaux même qui se dissolvent avec dégagement d'hydrogène dans d'autres acides étendus donnent lieu aux phénomènes qui viennent d'être indiqués, quand on les oxyde par l'acide nitrique. Les oxydes métalliques ainsi produits se dissolvent presque tous dans la portion d'acide qui ne s'est point décomposée; il n'y a d'exception que pour les oxydes stan-

nique et antimonique, ainsi que pour l'acide tellureux. Il est peu de métaux, tels que le platine, le rhodium, l'iridium et l'or, qui ne soient point attaqués par l'acide nitrique. L'acide aussi concentré que possible et incolore n'oxyde point la plupart des métaux, spécialement le cuivre et le fer ; mais il oxyde le zinc. Les substances organiques sont également oxydées par l'acide nitrique ; la plupart d'entre elles se convertissent, quand la réaction est favorisée par la chaleur, et qu'on se sert d'un acide nitrique aqueux, en acide carbonique, et enfin en acide oxalique ; dans ces opérations, l'acide nitrique ne se colore point, s'il a été mis en excès. Un excès de l'acide le plus concentré convertit les substances organiques en acide carbonique et en eau. Beaucoup de substances organiques prennent une couleur jaune caractéristique, quand on les traite par une quantité d'acide nitrique inférieure à celle qui serait nécessaire pour les oxyder complètement ; c'est ce qui arrive, par exemple, à la peau de l'homme et aux bouchons en liége des flacons dans lesquels on conserve l'acide.

L'acide nitrique forme des sels très-solubles avec presque toutes les bases. D'après cela, on ne peut point le précipiter de ses dissolutions en y versant des dissolutions d'autres sels. Il n'y a qu'un petit nombre d'oxydes, déja énumérés précédemment (l'oxyde stannique, l'oxyde antimonique et l'acide tellureux), qui ne se dissolvent point dans cet acide. L'acide nitrique est donc souvent plus difficile à découvrir que les autres, soit quand il est étendu de beaucoup d'eau, soit dans les dissolutions des nitrates, lorsqu'on n'a qu'une petite quantité de ces sels à sa disposition.

La meilleure manière de reconnaître des quantités très-faibles de nitrates dissous consiste à évaporer la dissolution jusqu'à siccité, avec le secours d'une chaleur douce, et à examiner le résidu sec en suivant la marche qui sera tracée plus loin. Lorsqu'une dissolution contient de l'acide nitrique libre, on la sature avec une base, et de préférence avec de la potasse, on évapore à siccité la dissolution, et on soumet le résidu sec au même traitement.

Voici quelles sont les méthodes pour trouver l'acide nitrique et les nitrates dans les dissolutions.

On ajoute à la dissolution du nitrate de l'acide chlorhydrique et un peu d'*or battu* ; celui-ci se dissout, avec le secours de la cha-

leur, et communique une couleur jaunâtre à la liqueur. Si les feuilles d'or ne se dissolvent point, c'est une preuve qu'il n'y avait pas d'acide nitrique. Pour s'assurer qu'il y a eu de l'or dissous, on essaye la liqueur, après l'avoir filtrée, au moyen du chlorure stanneux. (P. 144.)

On ajoute à la liqueur dans laquelle on soupçonne de l'acide nitrique ou un nitrate, de l'acide sulfurique concentré, dont le volume ne doit pas être beaucoup moindre qu'un quart de celui du liquide à examiner. Après le refroidissement, on ajoute encore peu à peu une solution concentrée d'un *sel ferreux*, en choisissant de préférence le sulfate ferreux. L'acide nitrique se trouve converti par les premières portions de sel ferreux en oxyde nitrique, qui, même quand il n'y aurait qu'une très-petite quantité d'acide nitrique, colore en brun-noir foncé la portion de dissolution ferreuse qu'on ajoute ensuite. La couleur foncée de la liqueur disparaît au bout de quelque temps. Cette méthode est, d'après Richemont, la plus sensible de toutes pour reconnaître les moindres traces d'acide nitrique ; cependant il faut ajouter une grande quantité d'acide sulfurique, sans quoi l'expérience ne réussit point.

L'acide nitrique concentré jaunit les tuyaux de plume, ce que l'acide étendu ne fait pas, suivant Runge, même lorsqu'on emploie une chaleur de 100 degrés C. Si, par exemple, après avoir chauffé une plaque de porcelaine à la vapeur de l'eau, on y met une goutte d'acide nitrique fort étendu, et qu'on projette dans cette goutte quelques petites rognures de plume, celles-ci jaunissent très-sensiblement dès que l'évaporation s'est effectuée. Quand il n'existe que très-peu d'acide, le jaunissement n'a lieu qu'aux extrémités des rognures ; s'il y a davantage d'acide, il s'étend à leur surface entière. Les dissolutions des nitrates neutres, même de ceux qui rougissent le papier de tournesol, n'ont pas cette propriété, à l'aide de laquelle on peut, par conséquent, distinguer l'acide nitrique libre de celui qui est engagé dans des combinaisons. L'acide chlorhydrique ne la possède pas non plus, de manière qu'elle peut servir à faire découvrir de petites quantités d'acide nitrique qu'il contiendrait.

On découvre encore de petites quantités d'acide nitrique ou de

nitrates, en mêlant à la liqueur qui les contient assez d'une dissolution d'*indigo* dans l'acide sulfurique pour lui faire prendre une faible teinte bleuâtre, y ajoutant ensuite un peu d'acide sulfurique, et faisant bouillir. Traitée ainsi, la liqueur se décolore, ou, si l'acide nitrique y est peu abondant, elle perd sa couleur bleue et devient jaune. En ajoutant un peu de chlorure sodique à la liqueur avant de la faire chauffer, on peut ainsi reconnaître aisément un cinq-centième même d'acide nitrique. Ce moyen a été indiqué par Liebig, mais il est inférieur au précédent.

Lorsqu'on a un nitrate sous forme solide, on y reconnaît la présence de l'acide nitrique aux propriétés suivantes.

Si on mêle le nitrate avec du *charbon en poudre*, et qu'on chauffe le mélange dans un petit creuset de porcelaine, il fuse, en lançant des étincelles. Cette méthode est celle qu'on suit le plus ordinairement pour reconnaître la présence de l'acide nitrique dans les nitrates. La meilleure manière de faire l'expérience consiste, quand le nitrate est très-fusible, comme le nitrate potassique, à le faire fondre dans un petit creuset de porcelaine, et à projeter sur la masse fondue de petites quantités d'un corps organique contenant du carbone, par exemple, du bois ou du papier, qui s'oxyde violemment et en produisant un grand feu. Si l'on chauffe davantage le nitrate, et qu'on projette du *soufre* en poudre dans la masse fondue, celui-ci brûle avec une flamme blanc-jaunâtre (et non bleue), si éclatante que l'œil peut à peine la supporter.

Quand on mêle les nitrates avec de la *limaille de cuivre*, et qu'après avoir introduit le mélange dans un tube de verre blanc soudé à l'une de ses extrémités, on verse dessus de l'*acide sulfurique* concentré, préalablement étendu d'une petite quantité d'eau, des vapeurs rutilantes d'acide nitreux se dégagent, à la température ordinaire. Si on verse l'acide sulfurique concentré sur les nitrates seuls, sans les mêler avec de la limaille de cuivre, il se dégage des vapeurs incolores d'acide nitrique, qui produisent un nuage blanc lorsqu'on tient au-dessus du vase une baguette de verre qu'on a trempée dans de l'ammoniaque.

Si l'on dissout un peu de *zinc* dans du *mercure*, de manière à ne faire que diminuer un peu la liquidité de ce dernier, qu'on mette une faible quantité de l'amalgame dans une petite capsule

de porcelaine, qu'on verse dessus de la dissolution de *chlorure ferreux* neutre, en suffisante quantité pour le couvrir, et qu'ensuite on fasse tomber un peu de nitrate sur le mercure à travers la liqueur, on voit paraître au bout de quelque temps une tache noire dans l'endroit où le sel a posé. Cette méthode, qui a été indiquée par Runge, peut faire reconnaître de très-petites quantités d'un nitrate solide. Les liqueurs contenant de l'acide nitrique ou un nitrate tachent aussi l'amalgame en noir sur plusieurs points, mais d'une manière mois sensible que les sels solides.

Les nitrates se décomposent tous quand on les fait rougir. Quelques-uns d'entre eux, soumis à la calcination, dégagent d'abord du gaz oxygène, et se convertissent en nitrites, qu'une chaleur plus forte décompose à leur tour. D'autres nitrates, ceux principalement qui ont pour base un oxyde métallique proprement dit, dégagent du gaz oxygène et de l'acide nitreux quand on les fait rougir; si, par conséquent, on introduit ceux-là dans un tube de verre blanc soudé à l'une de ses extrémités, et qu'on les y chauffe sur la lampe à l'esprit de vin, le tube se remplit de vapeurs rutilantes, qui font aisément reconnaître la présence de l'acide nitriques. Il n'y a qu'un petit nombre de nitrates, qui, lorsqu'on les fait rougir, perdent leur acide nitrique, avec leur eau de cristallisation, sans que l'acide se décompose. Le nitrate ammonique est converti par l'action de la chaleur en oxyde nitreux et en eau.

Parmi les expériences qui viennent d'être rapportées, celles par lesquelles on reconnaît l'acide nitrique dans les nitrates, à l'aide de la limaille de cuivre et de l'acide sulfurique, comme aussi avec le secours de l'acide sulfurique et d'un sel ferreux, sont celles qui donnent les résultats les moins équivoques. Les phénomènes qui ont lieu dans les autres peuvent être produits par d'autres substances encore que par l'acide nitrique.

[Des recherches récentes de M. Millon apportent aux caractères qui viennent d'être assignés à l'acide nitrique quelques modifications importantes.

Le procédé qu'on suit habituellement pour la préparation et la purification de ce corps n'en exclut pas une certaine quantité

d'acide nitreux, qui exerce, selon M. Millon, une très-grande influence sur ses propriétés; car des traces d'acide nitreux dans l'acide nitrique le plus affaibli suffisent pour que celui-ci précipite l'iode des iodures, le soufre des mono-sulfures et de la dissolution aqueuse d'acide sulfhydrique, pour qu'il colore les sels de protoxyde de fer en brun, pour qu'il détruise la couleur du sulfate d'indigo : tandis que l'acide exempt d'acide nitreux n'offre aucun de ces caractères.

On peut, lorsque l'acide nitrique ne contient pas de matières organiques, le priver de l'acide nitreux qu'il renferme, en mettant à part les premiers produits de la distillation, qui entraînent tout l'acide nitreux; mais le meilleur procédé à employer, alors même que l'acide à purifier renferme des matières organiques, consiste à le distiller en présence d'une certaine quantité de bi-chromate de potasse; la proportion de 1 partie de ce sel pour 100 parties d'acide convient, dans la plupart des cas, pour l'acide nitrique dont la densité ne dépasse pas 1,48; l'acide nitreux s'oxyde et devient acide nitrique au moyen de l'oxygène de l'acide chromique.

Pour préparer l'acide nitrique plus concentré, M. Millon prescrit de distiller l'acide du commerce de manière à séparer le premier tiers, qui contient la partie la plus aqueuse; puis d'achever la distillation après avoir ajouté au résidu son volume d'acide sulfurique concentré. L'acide qu'on obtient ainsi, étant dépouillé par une seconde distillation de l'acide sulfurique qu'il a entraîné pendant la première, présente la densité la plus forte à laquelle l'acide nitrique puisse être amené; mais il contient beaucoup d'acide nitreux en dissolution.

On l'en débarrasse en y faisant passer un courant d'acide carbonique sec, sa température étant élevée et maintenue presque jusqu'au point d'ébullition. Ainsi purifié, il est incolore et très-fumant; étendu de deux à trois fois son volume d'eau, il ne trouble pas la dissolution aqueuse d'acide sulfhydrique : sa densité est égale à 1,552 à 20°; sa composition est exactement représentée par la formule $\dddot{N}\,\dot{H}$.

D'après M. Millon, l'acide nitrique dilué, d'une densité égale à 1,070, par exemple, quand il est parfaitement pur, n'attaque pas le cuivre à la température de + 20°; mais si l'on fait arriver dans

ce liquide un courant de gaz oxyde nitrique, ou bien si l'on y verse quelques gouttes d'une dissolution de nitrite potassique, l'attaque du cuivre commence, et tout le métal finit par se dissoudre si la proportion d'acide est suffisante.

La température exerce d'ailleurs une grande influence sur l'oxydation des métaux par l'acide nitrique : à 16 ou 20° au-dessous de zéro, le cuivre, par exemple, n'est attaqué par aucun des hydrates de cet acide.

Le bismuth et l'étain conservent leur éclat métallique, à la température de + 20°, dans l'acide à 1 et 2 équivalens d'eau. Il en est de même du fer. Ces métaux sont attaqués avec violence par l'acide nitrique moins concentré; néanmoins le fer se maintient intact en présence d'un acide pur qui contient jusqu'à 4 1/2 équivalens d'eau.

Le zinc est toujours attaqué, à la température de + 20°, par l'acide nitrique pur, quel que soit son degré de concentration ou de dilution. E. P.]

2° Acide nitreux, $\dddot{N}$.

L'acide nitreux pur est liquide, quand il a subi l'action d'un grand froid, et alors il a une couleur verte foncée; si on l'expose à un froid plus considérable encore, il devient incolore. Cet acide est très-volatil. A la température ordinaire, il est gazeux et doué d'une couleur jaune-rouge foncée. Il ne se présente jamais à l'état de pureté dans les analyses chimiques; mais on rencontre fréquemment sa combinaison avec l'acide nitrique, que quelques chimistes regardent comme un degré particulier d'oxydation, lui donnant alors le nom d'acide nitreux, tandis qu'ils assignent celui d'acide hyponitreux à l'acide nitreux proprement dit.

L'acide nitreux se dissout dans l'eau, mais en subissant une décomposition partielle : de l'oxyde nitrique se dégage, et il se forme une combinaison d'acide nitrique, d'acide nitreux et d'eau.

Les combinaisons de l'acide nitreux avec des bases ne peuvent point être obtenues directement. Elles ressemblent beaucoup aux nitrates, et, comme eux, détonent quand on les chauffe après les avoir mêlées avec du charbon en poudre. On peut cependant les distinguer sans peine des nitrates par les méthodes suivantes:

Si l'on ajoute à la dissolution d'un nitrite de l'acide chlorhydrique et un peu d'*or battu*, le métal ne se dissout point, quand on fait chauffer la liqueur, à moins que celle-ci ne contienne en même temps un nitrate. A la vérité, la liqueur a une teinte un peu jaunâtre quand elle est concentrée, mais cette couleur ne tient point à de l'or dissous, et on la fait disparaître en ajoutant de l'eau.

Si l'on ajoute de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique aux dissolutions des nitrites, l'acide nitreux se trouve bien mis en liberté, mais il se convertit de suite en acide nitrique, qui reste dans la dissolution, et en oxyde nitrique, qui s'échappe à l'état de gaz, produisant des vapeurs rutilantes d'acide nitreux lorsqu'il entre en contact avec l'air atmosphérique. L'acide carbonique ne décompose point les nitrites.

Lorsqu'on distille les dissolutions des nitrites, il se dégage pendant l'ébullition, si elle a lieu d'une manière lente, du gaz oxyde nitrique, qui, au contact de l'air, se convertit en vapeurs rutilantes d'acide nitreux; la dissolution contient ensuite un nitrate. Quand on fait bouillir les dissolutions des nitrites à l'air, elles se convertissent facilement en nitrates.

Quand on traite une dissolution contenant de l'acide nitreux ou un nitrite, par l'acide sulfurique et un *sel ferreux*, comme on le fait lorsqu'il s'agit de découvrir l'acide nitrique ou un nitrate (p. 197), on voit bien apparaître les mêmes phénomènes; mais les premières gouttes de dissolution ferreuse produisent sur-le-champ la couleur brun-noire foncée, tandis que, s'il y a de l'acide nitrique, cette couleur ne se manifeste qu'au moment où l'on ajoute pour la seconde fois de la dissolution.

Les dissolutions des nitrites ayant pour base un alcali ou une terre alcaline bleuissent le papier de tournesol rouge.

L'acide nitrique est peut-être le seul avec lequel on puisse confondre l'acide nitreux dans ses combinaisons; mais ce dernier s'en distingue par les propriétés qui viennent d'être rapportées.

La *combinaison de l'acide nitreux avec l'acide nitrique*, que certains chimistes considèrent, ainsi qu'il a été dit précédemment, comme un acide particulier, se trouve contenue dans ce qu'on appelle l'acide nitrique fumant. Ce dernier est, d'après Mitscherlich, une dissolu-

tion d'acide nitreux dans de l'acide nitrique. Il est décomposé en grande partie par l'eau ; l'acide nitreux qu'il contient se transforme en acide nitrique, et de l'oxyde nitrique se dégage. Cependant il reste toujours un peu d'acide nitreux dans l'acide nitrique fumant qu'on a étendu d'eau. L'addition de beaucoup d'eau dans l'acide nitrique fumant lui enlève la couleur jaune-rouge qui lui est propre, et le rend blanc. Cependant si l'on verse d'abord très-peu d'eau, et qu'ensuite on en ajoute peu à peu davantage, la couleur de l'acide passe au vert, puis au bleu, et enfin il devient incolore.

[Depuis la publication de cet ouvrage, les acides nitreux ($\dddot{\text{N}}$) et hyponitrique ($\ddddot{\text{N}}$) ont été l'objet de recherches qui, en faisant connaître les véritables caractères de ces corps, apportent de grands changements aux notions qui viennent d'être données.

L'acide nitreux ($\ddddot{\text{N}}$) n'a jamais été obtenu à l'état pur ; il ne se produit dans aucun cas par la combinaison directe de l'oxyde nitrique avec l'oxygène, ainsi qu'on l'admettait il y a quelques années ; les caractères assignés par M. Henri Rose à cet acide sont ceux d'un mélange d'acide nitreux et d'acide hyponitrique.

L'acide hyponitrique ($\ddddot{\text{N}}$) se produit par la caléfaction du nitrate de plomb sec, ou par la combinaison du gaz oxyde nitrique avec l'oxygène ; recueilli dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant, il cristallise en prismes incolores et transparens, qui entrent en fusion à — 9°; à la température ordinaire, il se présente sous la forme d'un liquide orangé ; il entre en ébullition à 22°; c'est cet acide qui constitue la *vapeur nitreuse*.

Par son contact avec l'eau, l'acide hyponitrique offre plusieurs phases distinctes de décomposition. Si l'eau est ajoutée en petite quantité à la fois, il devient d'un vert d'autant plus foncé que la proportion d'eau qu'on fait agir est plus considérable ; cette proportion peut dépasser le poids de l'acide hyponitrique sans qu'aucun gaz ne se dégage ; car cet acide se décompose alors en un hydrate d'acide nitrique et en acide nitreux libre qui reste dissous. En distillant ce mélange à une très-douce chaleur et en recueillant le produit le plus volatil dans un mélange réfrigérant, le liquide bleu indigo qu'on obtient, et qui entre en

ébullition à une température inférieure à 0, est en grande partie formé d'acide nitreux ; néanmoins cet acide entraîne toujours avec lui une certaine quantité d'acide hyponitrique, dont la présence ne pourrait être évitée qu'en rectifiant de grandes masses de ce liquide bleu.

Si la quantité d'eau qu'on ajoute à l'acide hyponitrique est plus considérable que celle qni vient d'être indiquée, il se fait un dégagement de gaz oxyde nitrique, résultant de la décomposition de l'acide nitreux d'abord formé ; en même temps la liqueur se décolore et elle ne contient plus alors que de l'acide nitrique dilué.

M. Henri Rose indique, pour reconnaître les nitrites, l'acide acétique comme les transformant en nitrates, avec dégagement de gaz oxyde nitrique ; ce procédé n'est pas certain ; à la température ordinaire, les nitrites sont solubles sans décomposition dans l'acide acétique ; ce n'est qu'autant qu'on fait chauffer les liqueurs ou que l'action chimique développe de la chaleur, que le dégagement de gaz oxyde nitrique se manifeste ; j'ai pu profiter de cette propriété pour analyser le nitrite basique de plomb au moyen du peroxyde du même métal, le nitrite étant préalablement dissous dans l'acide acétique (1).

Le nitrite d'argent étant peu soluble dans l'eau, sa production peut servir aussi pour reconnaître les nitrites solubles ; ce sel se précipite sous la forme de cristaux soyeux d'un blanc jaunâtre quand on met en contact des dissolutions concentrées de nitrate d'argent et d'un nitrite alcalin. E. P.]

5. Acides du chlore.

1° Acide oxychlorique, $\dddot{\text{Cl}}$.

On obtient cet acide en décomposant l'oxychlorate potassique par le moyen de l'acide silicifluorhydrique. Lorsqu'on l'a purgé d'eau autant que possible, il est, suivant Sérullas, solide et cristallin à la température ordinaire, et entre en fusion à 45 degrés C.

(1) *Annales de physique et de chimie*, 3e série, t. 2, p. 87.

Exposé à l'air, il en attire rapidement l'humidité, et répand alors d'épaisses vapeurs blanches. Sa dissolution aqueuse peut, lorsqu'on l'évapore avec circonspection, être amenée à une densité de 1,65. Il bout à 200 degrés. Il forme un liquide limpide, incolore, qui rougit le papier de tournesol, sans le décolorer, et qui dissout le fer et le zinc, en dégageant du gaz hydrogène.

Lorsqu'on mêle l'acide oxychlorique liquide avec de l'*acide sulfurique* concentré, il se décompose en grande partie. Le mélange devient jaune, et si on le chauffe jusqu'à l'ébullition, il dégage du chlore gazeux et du gaz oxygène, tandis qu'une petite quantité d'acide oxychlorique se sublime sous forme solide.

Une dissolution d'*acide sulfureux*, de *sulfide hydrique* ou d'*acide chlorhydrique*, ne décompose point l'acide oxychlorique, même lorsqu'on fait chauffer ce dernier avec eux. L'*alcool* ne l'altère pas non plus. Si l'on imbibe du papier avec de l'acide, même concentré, ce papier ne s'enflamme pas, mais il acquiert la propriété de lancer des étincelles vives, avec décrépitation, et même parfois avec détonation, lorsqu'on le pose sur un charbon ardent. Quand on chauffe l'acide oxychlorique dans une tube ou dans une cornue, jusqu'à ce qu'il bouille, et qu'on approche de l'orifice du vase un morceau de papier sec, qui reçoive les vapeurs, ce papier s'enflamme vivement.

Les sels que l'acide oxychlorique forme avec les bases sont très-solubles dans l'eau, à l'exception des oxychlorates potassique et ammonique. La plupart tombent en déliquescence à l'air, et sont solubles aussi dans l'alcool. Il n'y a que les oxychlorates potassique, ammonique, plombique et mercureux qui ne soient point déliquescens. L'oxychlorate potassique est très-peu soluble dans l'eau, et absolument insoluble dans l'alcool. Il est un peu moins soluble que le bi-tartrate potassique, ce qui fait, d'après Sérullas, que quand on verse de l'acide oxychlorique dans une dissolution saturée de ce dernier sel, il se produit un très-léger précipité d'oxychlorate potassique.

Les oxychlorates sont tous neutres. La dissolution de ceux qui ont pour base un alcali ou une terre alcaline n'altère pas la couleur du papier de tournesol.

Les oxychlorates ne sont point altérés, du moins à la température

ordinaire, par l'*acide sulfurique*, non plus que par l'*acide chlorhydrique*. Lorsqu'on les projette sur des charbons ardens, ils lancent des étincelles plus ou moins vives. Ceux qui ont pour base un alcali ou une terre alcaline dégagent du gaz oxygène quand on les fait rougir, et se convertissent en un chlorure métallique. Aussi la dissolution de nitrate argentique fait-elle naître un précipité de nitrate argentique dans celle d'un oxychlorate rougi au feu, tandis qu'elle ne trouble pas celle d'un oxychlorate non rougi, quand ce dernier sel est pur.

Les combinaisons de l'acide oxychlorique sont très-faciles à reconnaître par la propriété qu'ont les plus importantes d'entre elles de dégager du gaz oxygène et de se convertir en chlorures métalliques lorsqu'on les fait rougir. Nous dirons plus loin comment on distingue l'acide oxychlorique et ses sels de l'acide chlorique et des chlorates.

2° Acide chlorique, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\text{Cl}}}$.

L'acide chlorique, à l'état aqueux, est un liquide incolore ou faiblement jaunâtre, qu'on peut amener à une consistance huileuse en l'évaporant à une très-douce chaleur, ou mieux encore à la température ordinaire, sous une cloche, qui renferme aussi, à côté de lui, un vase contenant de l'acide sulfurique. Étendu d'eau, il rougit d'abord le papier de tournesol, puis le décolore. Lorsqu'il est concentré, le papier qu'on y plonge s'enflamme vivement dès qu'on le retire; il se répand alors une odeur analogue à celle de l'acide nitrique, et qui paraît être propre à l'acide chlorique concentré, quand il a été échauffé. L'acide chlorique, comme la plupart des autres acides, dissout le fer et le zinc, avec dégagement de gaz hydrogène.

L'acide chlorique convertit l'*acide sulfureux* en acide sulfurique, et se trouve par là ramené lui-même à l'état de chlore.

Il convertit le gaz *sulfide hydrique* en acide sulfurique, en soufre et en eau.

Il transforme l'*acide chlorhydrique* en chlore et en eau.

Ces réactions le distinguent essentiellement de l'acide oxychlorique.

L'*alcool* et l'*éther* changent très-facilement l'acide chlorique

étendu, même à la température ordinaire. La production de chaleur est alors si considérable, que les liqueurs entrent en ébullition. Lorsqu'il y a peu d'alcool et beaucoup d'acide, l'action est si violente que le premier s'enflamme; il se dégage du chlore, et se produit de l'acide acétique.

Lorsqu'on chauffe l'acide chlorique concentré dans une cornue, il se décompose; on obtient de l'acide oxychlorique, qui passe à la distillation, tandis que du chlore gazeux et du gaz oxygène se dégagent.

L'acide chlorique forme, avec les bases, des combinaisons qui sont bien plus souvent un sujet de recherches que l'acide lui-même, attendu qu'on les emploie dans les arts. Elles sont très-solubles dans l'eau, à l'exception du seul chlorate potassique, qui s'y dissout difficilement, bien qu'il ne soit pas, à beaucoup près, aussi peu soluble que l'oxychlorate. C'est ce qui fait que l'acide oxychlorique produit, dans une dissolution concentrée de chlorate potassique, un abondant précipité d'oxychlorate potassique. Ce chlorate est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans la froide.

Si l'on excepte les chlorates potassique, sodique, ammonique, barytique, strontianique, plombique et argentique, tous les autres tombent en déliquescence à l'air. La grande solubilité de ces sels fait que l'acide ne peut point être précipité de leurs dissolutions, à l'état de chlorate, par les bases ou par les dissolutions d'autres sels; il n'y a qu'une dissolution concentrée de potasse ou d'un sel potassique qui puisse précipiter du chlorate potassique quand on la verse dans les dissolutions concentrées des chlorates solubles. C'est ce qui fait aussi que quand les chlorates sont purs, leurs dissolutions ne sont point précipitées par celle du nitrate argentique. Mais ces sels, lorsqu'ils n'ont pas été préparés directement en saturant l'acide pur avec des bases, contiennent fréquemment des chlorures métalliques, dont on a souvent de la peine à les débarrasser, et qui font qu'une dissolution de nitrate argentique détermine fréquemment aussi un précipité dans leurs dissolutions. Les dissolutions des chlorates purs n'exercent aucune action sur le tournesol, que l'acide seul peut altérer. L'acide chlorique ne forme que des sels neutres avec les bases.

Lorsqu'on fait rougir les combinaisons sèches de l'acide chlori-

que avec les alcalis, les terres alcalines et autres bases fortes, du gaz oxygène se dégage, et les sels se convertissent d'abord en chlorures métalliques et en oxychlorates; puis ces derniers subissent à leur tour, par une chaleur plus forte, une décomposition de laquelle il résulte que du gaz oxygène se dégage encore, et qu'il ne reste plus que des chlorures métalliques. Il suffit de chauffer à la lampe de l'esprit de vin une petite quantité de chlorate introduite dans un tube de verre soudé à l'un de ses bouts, pour se convaincre aisément du dégagement de gaz oxygène qui a lieu dans ce cas; car une allumette en ignition qu'on présente à l'extrémité ouverte du tube prend feu sur-le-champ, et continue à brûler d'une manière très-vive. Si l'on dissout le résidu de la calcination dans de l'eau, la dissolution donne un précipité abondant de chlorure argentique, lorsqu'on vient à y verser une dissolution de nitrate argentique.

Quand, après avoir mis les chlorates dans un vaisseau ouvert, par exemple dans un tube de verre blanc un peu large et soudé à l'un de ses bouts, on verse dessus de l'*acide sulfurique* concentré, à froid, il se dégage des vapeurs d'acide chloreux, qui sont d'un jaune-verdâtre, et qui ont à peu près la couleur du chlore, seulement un peu plus foncée. Il est nécessaire de n'employer dans cette expérience que des quantités faibles de sel, et de ne point chauffer le mélange, parce qu'autrement une explosion aurait lieu. Le chlorate se convertit en un bisulfate et un oxychlorate. Lorsqu'on verse un peu d'*acide chlorhydrique* étendu sur des chlorates, et qu'on chauffe le tout avec ménagement, il se dégage des vapeurs jaune-verdâtres de chlore.

Quand on chauffe des chlorates, particulièrement ceux qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation, avec du soufre, du charbon ou des corps renfermant du carbone, comme le sucre, avec quelques métaux et sulfures métalliques, mais surtout avec du phosphore, ils détonent très-violemment, ce qui exige qu'on mette beaucoup de circonspection dans ces expériences, et qu'on n'opère que sur de très-petites quantités à la fois. Lorsque les chlorates sont mêlés avec du soufre ou du cinabre, mais principalement avec du phosphore, il suffit de les frapper avec un marteau sur une enclume, pour qu'ils produisent une détonation. Ce phénomène a lieu aussi

par le choc du pilon dans un mortier en métal. Quand on humecte un mélange de chlorates et de soufre avec de l'acide sulfurique fumant, une flamme s'élève de ce mélange. On ne voit pas toujours paraître de flamme lorsqu'on se sert d'huile de vitriol anglaise ordinaire; mais constamment les deux corps réagissent vivement l'un sur l'autre, et, dans un cas comme dans l'autre, il se dégage une odeur de chlorure sulfurique.

Les chlorates se reconnaissent aisément aux détonations violentes qu'ils produisent quand on les chauffe avec des corps combustibles, comme aussi à ce que les plus importans d'entre eux se convertissent en oxygène et en chlorure métallique dès qu'on les fait rougir. A l'état sec ou à celui de dissolution, ils se distinguent des oxychlorates, en ce que ceux-ci ne changent point par l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, tandis que, soumis à l'action de ces acides, les chlorates se décomposent, prennent une couleur jaune, et dégagent un gaz jaune-verdâtre. Ils diffèrent des nitrates et des nitrites, parce que le gaz que ces derniers dégagent, quand on les traite par l'acide sulfurique, est rutilant et n'a point l'odeur connue du chlore. L'acide chlorique pur se distingue de l'acide oxychlorique en ce que celui-ci n'est pas décomposé par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfureux, le sulfide hydrique et l'alcool.

[M. Millon a fait tout récemment la découverte d'une nouvelle combinaison de chlore et d'oxygène formée de 1 équivalent de chlore et de 3 équivalens d'oxygène, $\dddot{\text{Cl}}$; elle correspond par conséquent à l'acide nitreux; mais le nom d'acide chloreux que M. Millon lui a assigné ne pouvant pas être conservé ici, puisque M. H. Rose désigne déjà sous cette dénomination l'acide de M. Balard, j'indiquerai sommairement ses caractères sous celle d'acide hypochlorique.

Lorsqu'on met en contact avec un alcali le composé de chlore et d'oxygène $\dddot{\text{Cl}}$, qu'on appelle généralement deutoxyde de chlore, il se comporte comme l'acide hyponitrique auquel il correspond; il fournit un mélange de chlorate, $\dddot{\text{Cl}}$, Ro et d'hypochlorite, $\dddot{\text{Cl}}$, Ro. On sait que le deutoxyde de chlore est un gaz d'un jaune intense, qui détone spontanément avec une grande violence, même à la tem-

pérature ordinaire; on le prépare en traitant avec précaution le chlorate de potasse par l'acide sulfurique étendu de la moitié environ de son poids d'eau.

L'acide hypochlorique se produit encore, d'après M. Millon, par la désoxydation de l'acide chlorique, pourvu qu'on se maintienne dans les limites de température au-delà desquelles il se détruit : on peut, par exemple, le préparer à l'état gazeux en soumettant à la température de 50 degrés environ un mélange de chlorate de potasse, d'acide tartrique et d'acide nitrique étendu d'eau ; il se dégage en même temps de l'acide carbonique.

L'acide hypochlorique est un gaz jaune verdâtre très-foncé : son odeur ressemble beaucoup à celle du deutoxyde de chlore. Il décolore le papier de tournesol et le sulfate d'indigo. A 60 degrés environ, il se décompose en produisant une légère secousse.

L'eau en dissout cinq à six fois son volume, en prenant une teinte jaune d'or très-foncée : une seule bulle de ce gaz suffit pour colorer en jaune verdâtre un litre d'eau.

L'acide hypochlorique en solution dans l'eau agit diversement sur les métaux ; avec le mercure, il fournit un oxychlorure ; avec le cuivre, un mélange de chlorate et de chlorure ; avec le zinc et le plomb, il donne un mélange de chlorite et de chlorate : il n'attaque pas l'antimoine.

Les oxydes, même les oxydes alcalins, ne se combinent que difficilement avec cet acide ; la chaux hydratée est sans action sur lui, quand il est à l'état de gaz ; la potasse elle-même ne se combine que lentement et par une agitation prolongée.

Les chlorites de plomb, d'argent, de baryte, de strontiane, ont été obtenus purs, à l'état cristallisé; traités par l'acide nitrique dilué, ils fournissent l'acide hypochlorique à l'état de gaz.

Ce gaz se distingue du chlore en ce que son pouvoir décolorant n'est pas détruit par une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique ; il continue d'agir sur le sulfate d'indigo, quelle que soit l'addition d'acide arsénieux. Il se distingue du deutoxyde de chlore en ce qu'il ne fournit point de chlorate avec la potasse. E. P.]

3° Acide chloreux, $\dot{C}l$.

Suivant Balard, la dissolution aqueuse de l'acide chloreux, lors-

qu'on l'a obtenue en faisant absorber du chlore gazeux par un mélange d'oxyde mercureux et d'eau, forme un liquide transparent, qui, étant concentré, a une couleur un peu jaunâtre. Cet acide a une odeur pénétrante, qui diffère beaucoup de celle du chlore, et une saveur forte, mais non acide. Il décompose la plupart des substances organiques, avec dégagement de gaz acide carbonique et de chlore gazeux ; il convertit l'indigo en une substance jaune, un peu amère. Il attaque fortement l'épiderme, et le colore en rouge-brun. Il se décompose facilement, surtout quand il est concentré, en chlore qui s'échappe à l'état de gaz, et en acide chlorique. A la chaleur de l'ébullition de l'eau, cette décomposition n'a lieu que faiblement, en sorte qu'on peut distiller et concentrer l'acide au bain-marie.

L'acide chloreux est gazeux; sa couleur jaune ressemble à celle du chlore, avec lequel on peut aisément le confondre sous ce rapport. Il a une odeur analogue à celle de l'acide aqueux. L'eau et le mercure l'absorbent. A une température élevée, il se décompose, avec détonation, en chlore gazeux et en gaz oxygène. L'acide chlorhydrique le transforme en chlore et en eau. Il convertit les chlorures métalliques en oxydes et chlorides. Il acidifie le brome, l'iode, le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic ; les deux premiers sans, et les quatre derniers avec détonation, et mise en liberté de chlore, qui se combine avec l'excès de la substance.

L'acide aqueux se combine avec les bases fortes, principalement avec les alcalis et les terres alcalines ; cependant les chlorites qu'il produit ainsi sont facilement décomposables. Ils persistent plus long-temps sans se décomposer lorsqu'ils contiennent un excès de base, et à une basse température, sous l'influence de laquelle on peut les évaporer jusqu'à siccité dans le vide; à une température un peu élevée, ils se convertissent en chlorates et en chlorures métalliques, ce qui a lieu souvent avec dégagement d'un peu de gaz oxygène, quand la base se trouve en excès.

Ces chlorites sont identiques avec les combinaisons qu'on obtient en faisant passer du chlore gazeux à travers des dissolutions étendues d'alcalis purs, ou de carbonates alcalins, ou à travers de l'hydrate calcique ; la seule différence consiste en ce que ces

dernières sont mêlées avec les chlorures métalliques correspondans. Ces combinaisons ont beaucoup d'importance sous le point de vue technique, et, à coup sûr, elles sont bien plus souvent l'objet des recherches analytiques que les chlorites purs. Beaucoup de chimistes les ont considérées comme des combinaisons de chlore avec les oxydes basiques par le moyen desquels on les met en évidence : de là vient qu'on les connaît généralement sous les noms de chlorure de potasse, de chlorure de soude et de chlorure de chaux, que nous conserverons ici pour éviter des longueurs.

Le chlorure de potasse et le chlorure de soude se dissolvent complètement dans l'eau ; celui de chaux laisse, quand on le traite par l'eau, un résidu d'hydrate calcique. Les dissolutions ont une saveur particulière, analogue à celle de la dissolution aqueuse de l'acide chloreux, et elles diffèrent de celles des combinaisons que l'acide chlorique et l'acide oxychlorique forment avec les bases, parce qu'elles détruisent la couleur du papier de tournesol et autres couleurs d'origine organique : l'indigo même est facilement détruit par elles ; toutefois, ce dernier effet n'arrive guère que quand on ajoute un acide étendu.

Si l'on ajoute aux dissolutions de ces combinaisons un excès d'acide chlorhydrique étendu, d'acide sulfurique, ou d'autres acides, même d'acide nitrique, elles dégagent du chlore gazeux, et par-là détruisent l'odeur des substances animales en putréfaction. Le vinaigre et autres acides végétaux en dégagent le chlore gazeux avec moins de violence. L'acide carbonique de l'air suffit même pour déterminer peu à peu ce dégagement, de sorte que, comme les combinaisons à l'état solide, elles exhalent une faible odeur de chlore, et se trouvent converties en carbonate quand elles sont demeurées pendant long-temps en contact avec l'air.

Si l'on fait passer un courant de gaz acide carbonique à travers une dissolution de chlorure d'alcali, le dégagement de chlore s'opère avec plus de rapidité.

Le chlore gazeux que les acides dégagent des chlorures d'alcalis contient ordinairement une petite quantité d'acide chloreux.

L'acide phosphorique concentré, mis en contact avec des chlorites purs, tout-à-fait exempts de chlorures métalliques correspondans, expulse, à l'état de gaz, l'acide chloreux, qu'il est néan-

moins difficile d'obtenir complètement exempt de chlore gazeux.

Une dissolution de *nitrate argentique* versée en très-petite quantité dans les dissolutions des chlorures de potasse, de soude et de chaux, y produit un précipité blanc, de chlorure argentique, parce qu'elles contiennent du chlorure métallique. Si l'on verse davantage de nitrate argentique, on obtient un précipité noir, produit par l'excès de base que ces dissolutions contiennent. Aussi, lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique à ce précipité noir, se convertit-il en un précipité blanc et caséiforme de chlorure argentique.

Quand on verse dans ces dissolutions une dissolution de nitrate plombique en excès, il se forme un précipité, qui est blanc dans les premiers momens, mais qui ne tarde pas à jaunir. La liqueur filtrée dépose avec le temps du suroxyde plombique.

Si l'on évapore les dissolutions des chlorures d'alcalis, elles se décomposent peu à peu, comme les chlorites purs, en chlorures métalliques et en chlorates.

Quand on chauffe ces combinaisons, à l'état solide, dans une cornue, sur la lampe à esprit de vin, il se dégage d'abord une petite quantité de chlore, et les chlorites se convertissent en chlorures *métalliques* et en chlorates; ces derniers, si l'on continue de chauffer, se réduisent à leur tour en chlorures métalliques et en oxygène, qui s'échappe à l'état de gaz, facile à reconnaître par sa propriété de rallumer une allumette en ignition qu'on présente à l'orifice du col de la cornue.

Le dégagement de chlore gazeux qui a lieu quand on traite par des acides étendus les dissolutions des combinaisons des chlorites avec des chlorures métalliques, et celui d'oxygène qui s'opère lorsqu'on les chauffe, sont deux caractères qui distinguent ces combinaisons de toutes les autres.

[L'acide chloreux, d'après les recherches récentes de M. Gay-Lussac, se prépare facilement en mettant en contact du chlore et de l'oxyde de mercure bien desséchés. Dans un flacon à l'émeri, de 100 à 150 cent. cubes de capacité, plein de chlore, on introduit un tube de verre, fermé d'un bout, qu'on a rempli aux deux tiers environ d'oxyde de mercure, et dont le tiers restant contient du sable fin desséché. Le tube est placé dans le flacon, le bout fermé

en bas, et après avoir fixé le bouchon, qui est légèrement suivé dans la partie supérieure de son pourtour, on fait tomber avec quelques secousses le sable et l'oxyde de mercure. En peu d'instans, la couleur du chlore s'évanouit et l'opération est terminée. En ouvrant le flacon sous le mercure, il s'en emplit environ à moitié ; avec l'eau, l'absorption est très-rapide et presque complète.

M. Balard a attribué à l'acide chloreux gazeux une couleur jaune plus intense que celle du chlore : M. Gay-Lussac l'a toujours obtenu tout-à-fait incolore, même dans des dissolutions aqueuses ou alcalines qui en contenaient plus de vingt fois leur volume.

Le caractère dominant de cet acide est d'être très-peu stable ; gazeux, il fait quelquefois explosion à la température ordinaire ; en dissolution dans l'eau, il a plus de stabilité ; néanmoins il s'y décompose peu à peu spontanément. La lumière solaire accélère singulièrement sa décomposition, surtout quand il est concentré.

Un volume donné de gaz chloreux contenant un égal volume de chlore et un demi-volume d'oxygène, et ces deux corps ayant exactement dans l'acide le même pouvoir décolorant, il en résulte que le titre d'une dissolution d'acide chloreux doit être attribué pour une moitié au chlore et pour l'autre à l'oxygène.

M. Gay-Lussac a établi, par des expériences décisives, que les combinaisons formées par l'acide chloreux et les bases ne peuvent pas être assimilées, par leur composition, aux hyposulfites et aux hypophosphites, et que leur véritable formule, en appelant R le radical métallique, est ClO, RO et non Cl^2O^2, RO ; cette dernière formule était, comme on sait, généralement admise.

Quand un chlorite mélangé d'un chlorure métallique en quantité suffisante est traité par l'acide sulfurique en excès, le chlore se manifeste aussitôt avec effervescence. Le métal du chlorure prend l'oxygène de l'acide chloreux pour se dissoudre dans l'acide sulfurique, et le chlore, tant du chlorure que de l'acide, devient libre et se dégage.

Mais si l'acide sulfurique est ajouté avec ménagement et tout juste au plus pour ne décomposer que le chlorite, il ne se dégage plus alors du chlore, mais bien de l'acide chloreux ; cette importante observation de M. Guy-Lussac permet d'employer pour la

préparation de l'acide chloreux les chlorures d'oxydes. Ces composés sont, en effet, des mélanges de chlorites et de chlorures; ainsi le chlorure neutre de potasse, ClKO, produit par l'action du chlore sur une dissolution étendue de potasse caustique ou carbonatée, se comporte comme un mélange de ClK + ClO,KO; traité par une quantité d'acide sulfurique suffisante pour saturer seulement la moitié de la potasse employée à le produire, il fournit l'acide chloreux à l'état de dissolution incolore et facile à séparer en distillant la liqueur à une douce température. E. P.]

6. ACIDE BROMIQUE, $\dddot{B}$.

L'acide bromique, à l'état aqueux, constitue un liquide incolore ou faiblement rougeâtre, qu'on peut bien, avec de la circonspection, évaporer jusqu'en consistance syrupeuse, comme l'acide chlorique, mais qui n'est point susceptible de se laisser distiller, sans éprouver une décomposition ayant pour résultat d'en convertir une partie en brome et en gaz oxygène. Il rougit le papier de tournesol, qu'il finit cependant par blanchir lorsqu'il reste pendant long-temps en contact avec lui. L'acide *chlorhydrique*, l'*acide bromhydrique*, l'*acide sulfureux* et le *sulfide hydrique* le décomposent, de même qu'ils font à l'égard de l'acide chlorique.

L'*alcool* et l'*éther* le décomposent également, avec beaucoup de rapidité, et en donnant lieu à un grand dégagement de chaleur; il se produit du brome et de l'acide acétique; une partie de ce dernier forme de l'éther acétique avec la portion d'alcool qui n'a point été décomposée.

L'acide bromique forme avec quelques bases, qui, en s'unissant à l'acide chlorique, donnent des sels solubles dans l'eau, des combinaisons qui sont les unes peu solubles et les autres insolubles. La dissolution de *nitrate argentique* produit dans celles des bromates, même lorsqu'elles sont exemptes de bromure métallique, un précipité blanc de bromate argentique, qui est soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans l'acide nitrique étendu. Ce précipité se distingue du chlorure argentique en ce qu'il ne noircit presque pas par l'ac-

tion de la lumière, et détone, comme les bromates en général, quand on le fait chauffer après l'avoir mêlé avec du charbon.

Une dissolution concentrée de *nitrate plombique* donne également un précipité blanc dans les dissolutions des bromates; mais ce précipité se redissout lorsqu'on y ajoute de l'eau en grande quantité.

Quand on fait rougir les bromates à l'état solide, ils se comportent de la même manière que les chlorates, c'est-à-dire qu'ils se convertissent en bromures métalliques, pendant la formation desquels du gaz oxygène se dégage, et qu'on peut reconnaître à l'aide de moyens qui seront exposés plus loin. Ils détonent avec presque autant de violence que les chlorates quand on les chauffe, et souvent même seulement quand on les percute, après les avoir mêlés avec du soufre, du charbon ou d'autres corps combustibles. Le mélange s'enflamme aussi lorsqu'on l'humecte avec de l'acide sulfurique fumant. Si le bromate contient de l'eau de cristallisation, ces phénomènes sont moins prononcés.

Quand on introduit ces sels dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, et qu'on verse dessus de l'*acide sulfurique* concentré, à froid, il se dégage du brome gazeux, reconnaissable à sa couleur hyacinthe, et du gaz oxygène. La plupart des bromates sont décomposés de la même manière, tant par l'acide sulfurique que par l'acide nitrique, quand, après les avoir dissous dans très-peu d'eau, on y ajoute l'un ou l'autre de ces acides, et qu'on fait chauffer le tout; la liqueur entière prend alors une belle couleur rouge hyacinthe, qui est due au brome mis en liberté. Certains bromates, par exemple le bromate barytique, ne subissent ce genre de décomposition qu'à l'état solide, et ne l'éprouvent point lorsqu'ils sont dissous.

Les bromates ont la plus grande ressemblance avec les chlorates. On les distingue de ces derniers en ce que la dissolution de nitrate argentique produit un précipité dans les leurs, et, lorsqu'ils sont solides, à ce que, quand on les traite par l'acide sulfurique concentré froid, ils dégagent, non pas un gaz jaune-verdâtre, mais un gaz rouge-hyacinthe, dont la couleur se rapproche de celle de l'acide nitreux. Les bromates diffèrent des nitrites par la décomposition qu'ils subissent quand on les fait rougir. Ils se distinguent des

autres sels en ce que leur mélange avec des substances combustibles détone violemment lorsqu'on le fait chauffer.

L'existence d'un *acide bromeux* $\dot{B}$ est très-probable, mais n'a pas encore été positivement démontrée.

7. ACIDES DE L'IODE.

1° ACIDE OXYIODIQUE, $\dddot{I}$.

L'acide oxyiodique aqueux s'obtient, d'après Magnus et Ammermuller, en traitant l'oxyiodate argentique neutre par l'eau, qui en extrait la moitié de l'acide, et laisse un sous-oxyiodate argentique indissous. On peut le faire cristalliser par une douce évaporation. Sous forme de cristaux, il ne subit aucun changement à l'air, et ne tombe point en déliquescence. Quand on le chauffe, il se transforme d'abord en gaz oxygène et en acide iodique; puis, celui-ci se résout à son tour en gaz oxygène et en iode. La dissolution de l'acide dans l'eau peut être bouillie sans qu'elle se décompose. L'acide chlorhydrique le décompose, avec dégagement de chlore gazeux.

Suivant Bengieser, l'acide oxyiodique entre en fusion à 130 degrés, sans se décomposer: à 160, il perd son eau de cristallisation; de 188 à 190, il se convertit en acide iodique et en gaz oxygène. L'acide cristallisé est assez soluble dans l'alcool et l'éther. Les dissolutions, quand elles sont étendues, paraissent ne subir aucun changement, même par l'ébullition. Les métaux sont, pour la plupart, oxydés par l'acide aqueux.

Les dissolutions des sels barytiques, calciques et plombiques neutres précipitent de la dissolution d'acide oxyiodique parfaitement saturée avec le carbonate sodique, des oxyiodates basiques insolubles, de couleur blanche, et les liqueurs filtrées réagissent à la manière des acides. Si l'on chauffe le sel plombique, ou qu'il ait été précipité d'une dissolution chaude, il est jaune et sans eau de cristallisation. Les mêmes phénomènes ont lieu avec les sels mercureux et les sels mercuriques. Quand on verse du nitrate mercureux dans une dissolution d'oxyiodate sodique neutre, il se produit un précipité jaune, qui devient rouge-brun par l'action de la chaleur. Avec la dissolution d'un sel mercurique, on en obtient un blanc, que la

chaleur rend jaunâtre; avec une dissolution de nitrate cuivrique, il s'en forme un d'un vert serin, dont la chaleur se fonce quand on le chauffe; les sels ferreux et ferriques en donnent qui sont d'un jaune blanchâtre. Tous ces précipités se dissolvent aisément dans l'acide nitrique étendu.

L'acide oxyiodique forme avec les alcalis, comme avec l'oxyde argentique, des sels neutres et des sels basiques. Les deux sels potassiques sont très-peu solubles, à peu près de même que l'oxychlorate. L'oxyiodate sodique neutre est très-soluble, et le basique presque insoluble. L'oxyiodate argentique neutre, qui a une couleur orangée, est décomposé par l'eau, et le sel basique qui résulte de là est insoluble dans ce liquide; ce sel basique est jaune, et prend une teinte rouge-brune après avoir été traité par l'eau chaude; il contient alors une moins grande proportion d'eau que le sel jaune. L'oxyiodate argentique basique se précipite même des dissolutions des oxyiodates alcalins neutres ou basiques auxquelles on a ajouté de l'eau, lorsque ensuite on y verse une dissolution de nitrate argentique, ce qui peut faire reconnaître la présence de l'acide oxyiodique dans ces liqueurs.

Les oxyiodates se décomposent, quand on les fait rougir, avec dégagement de gaz oxygène; les neutres laissent de l'iodure métallique; les basiques, un mélange d'iodure métallique et d'oxyde, ou, si celui-ci est réductible par la chaleur, comme l'oxyde argentique, un mélange d'iodure et de métal. L'oxyiodate sodique basique abandonne les trois quarts de son oxygène à une chaleur que le verre peut supporter : il faut pousser la chaleur bien plus loin pour chasser le dernier quart. La masse qu'on a fait rougir faiblement, et qu'ensuite on dissout dans l'eau, décolore peu à peu le papier de tournesol.

2° Acide iodique, $\dddot{I}$.

L'acide iodique aqueux peut facilement être obtenu cristallisé, d'après Sérullas. Il est très soluble dans l'eau, mais il l'est peu dans l'alcool, qui cependant ne le décompose pas essentiellement. A l'air, il ne subit aucun changement, bien qu'il y tombe en déliquescence quand l'atmosphère est humide. A une haute tempéra-

ture, il entre en fusion, et se réduit en iode et en gaz oxygène, sans laisser de résidu.

La dissolution aqueuse de cet acide rougit le papier de tournesol d'une manière permanente, selon Connel. D'autres couleurs végétales sont également rougies par lui, mais elles ne conservent pas cette teinte, et blanchissent plus tard. La dissolution oxyde les métaux, même l'or.

L'*acide chlorhydrique* décompose l'acide iodique; quand on en verse dans la dissolution de ce dernier, il se dégage sur-le-champ une forte odeur de chlore.

Le gaz *sulfide hydrique* le décompose également. Lorsqu'on verse la dissolution du sulfide hydrique dans celle de l'acide iodique, il se forme un précipité brun d'iode, qui se redissout si l'on ajoute davantage de sulfide hydrique liquide, et alors du soufre se sépare de la liqueur.

L'*acide sulfureux*, ajouté en petite quantité à l'acide iodique, détermine un précipité d'iode, qui ne se redissout pas lorsqu'on verse davantage de réactif.

L'acide iodique forme des sels neutres avec les bases, et aussi des sels acides avec quelques-unes d'entre elles, par exemple avec la potasse. La plupart des iodates sont peu solubles ou insolubles, excepté les iodates alcalins, qui, à l'état neutre, jouissent d'une grande solubilité. C'est pourquoi des précipités cristallins se produisent lorsqu'on verse la dissolution d'un iodate alcalin dans celle d'un sel barytique, strontianique, calcique, plombique ou argentique. Les précipités qui se forment dans les dissolutions des sels barytiques, plombiques et argentiques paraissent sur-le-champ; ceux qui naissent dans les dissolutions des sels strontianiques et calciques ne se manifestent qu'au bout de quelque temps, et seulement lorsque les liqueurs sont concentrées (p. 21, 25 et 29). L'iodate argentique précipité par une dissolution de nitrate argentique est soluble dans l'ammoniaque; mais, à l'instar du bromate argentique, il ne se dissout point dans l'acide nitrique étendu.

L'acide sulfurique et autres oxacides paraissent n'exercer d'autre action sur les iodates que de les convertir en suriodates, ou d'en séparer l'acide iodique.

Quand on mêle et qu'on chauffe les iodates avec des corps com-

bustibles, ils détonent, mais plus faiblement que les chlorates et les bromates.

Lorsqu'on fait rougir les iodates dans une petite cornue, ils se convertissent en iodures métalliques, avec dégagement de gaz oxygène; si l'on opère sur un suriodate, il se dégage du gaz oxygène et des vapeurs violettes d'iode, et l'on obtient un iodure métallique pour résidu.

Le meilleur et le plus sûr caractère auquel on puisse reconnaître les iodates est la propriété qu'ils ont, quand on les fait rougir dans une petite cornue, de dégager du gaz oxygène et de se convertir en iodures métalliques. On constate sans peine le dégagement du gaz oxygène en présentant à l'orifice de la cornue une allumette en ignition, qui brûle sur-le-champ d'une manière très-vive. J'indiquerai plus loin, en traitant des iodures métalliques, comment on doit s'y prendre pour reconnaître un iodure métallique, ou plutôt l'iode dans les iodures métalliques.

8. ACIDES DU PHOSPHORE.

1° Acide phosphorique, $\dddot{P}$.

L'acide phosphorique s'obtient à l'état anhydre en brûlant du phosphore dans une grande quantité de gaz oxygène ou d'air atmosphérique sec; il consiste alors en flocons blancs. L'acide phosphorique aqueux peut être obtenu à l'état solide en évaporant sa dissolution aqueuse dans des vaisseaux en platine, chauffant longtemps le résidu à un feu doux, dans un creuset en platine couvert, et le faisant ensuite rougir; il forme alors une masse vitreuse, qui s'humecte à l'air, et s'y convertit en une liqueur syrupeuse. Lorsque, après avoir fait rougir l'acide phosphorique et l'avoir laissé refroidir, on verse de l'eau dessus, il s'y dissout avec un pétillement qui dure long-temps. Quand l'acide n'a point été chauffé assez long-temps dans le creuset en platine couvert, il forme, après le refroidissement, une masse molle et visqueuse. Lorsqu'on chauffe l'acide phosphorique de consistance syrupeuse dans un vaisseau de platine ouvert, il se volatilise, en produisant une épaisse fumée blanche, et sans laisser de résidu, s'il est parfaitement pur. Moins

l'acide phosphorique est pur, moins aussi il se volatilise quand on le chauffe, et moins il tombe facilement en déliquescence à l'air, après s'être refroidi. Aussi, lorsqu'un acide phosphorique qu'on fait rougir dans des vaisseaux en platine non couverts ne fume point du tout, et produit au bout d'un long laps de temps un verre qui n'est point déliquescent, qui se dissout peu ou ne dissout pas dans l'eau, on peut conclure de là qu'il est mêlé avec une assez grande quantité de substances étrangères fixes, et le verre ne contient point alors d'eau.

L'acide phosphorique attaque si fortement les vaisseaux en porcelaine et surtout ceux en verre, quand on l'y fond, qu'il en devient mois volatil et moins déliquescent, et qu'ensuite il n'est plus susceptible de se dissoudre complètement dans l'eau. A l'état de pureté, cet acide est très-soluble dans l'eau et aussi dans l'alcool.

On reconnaît l'acide phosphorique dans sa dissolution aqueuse à l'aide des mêmes réactifs qui le font découvrir dans celles des phosphates.

Avec les bases, l'acide phosphorique forme des sels, parmi lesquels, à l'état neutre, il n'y a de solubles dans l'eau que ceux qui contiennent un alcali combiné avec l'acide. Les combinaisons neutres de l'acide phosphorique avec les terres et les oxydes métalliques proprement dits sont insolubles dans l'eau, et ne se dissolvent que dans un excès d'acide phosphorique, ou dans un autre acide libre. Cependant plusieurs surphosphates, ceux surtout qui ont la potasse ou la soude pour base, après avoir été rougis au feu, sont insolubles dans la plupart des acides, et ne peuvent se dissoudre dans l'eau qu'autant qu'on les fait bouillir avec de l'acide sulfurique concentré, pourvu qu'ils ne contiennent point une base susceptible de former avec ce dernier une combinaison insoluble dans l'eau et les acides libres.

Les dissolutions neutres de tous les sels de terres et d'oxydes métalliques proprement dits déterminent un précipité dans les dissolutions neutres des phosphates alcalins. Ces précipités sont solubles dans les acides libres, et ils reparaissent à l'état de phosphate, dans la dissolution, lorsqu'on sature l'acide au moyen d'un alcali. Cependant, un excès d'alcali, de potasse surtout, enlève

souvent de l'acide phosphorique au sel, et l'oxyde apparaît alors avec la couleur qui lui est propre; mais il n'est pas possible d'enlever ainsi tout l'acide phosphorique au précipité. Lorsque la base du phosphate précipité est soluble dans un excès de l'alcali, le phosphate l'est également. Sous ce rapport, l'acide phosphorique a la plus grande analogie avec d'autres acides qui forment des sels solubles dans l'eau avec les alcalis, et des sels insolubles dans l'eau avec les terres et les oxydes métalliques. Toutefois, quand on emploie de l'ammoniaque pour précipiter le phosphate de sa dissolution acide, ce sel se précipite bien; mais, dans certains cas, il est dissous complètement par un excès d'ammoniaque, alors même que, sans la présence de l'acide phosphorique, la base serait totalement insoluble dans cet alcali. Ce cas a lieu surtout quand la base du phosphate est très-faible, par exemple, de l'oxyde ferrique (p. 74).

Les dissolutions des phosphates alcalins neutres produisent en conséquence des précipités, non-seulement avec les dissolutions de *chlorure barytique*, de *chlorure calcique*, et d'autres sels terreux solubles, mais encore avec l'*eau de chaux* et l'*eau de baryte*. Ces précipités sont solubles dans les acides chlorhydrique et nitrique; mais les dissolutions des sels ammoniques, celle principalement du chlorure ammonique, les dissolvent aussi, surtout celui de phosphate calcique : cependant une quantité considérable des sels ammoniques est nécessaire pour compléter la dissolution, et, en outre, la presque totalité du phosphate est précipitée de nouveau de cette dissolution par l'ammoniaque libre. Les phosphates calcique et barytique, après avoir été dissous par un acide libre, sont également précipités de cette dissolution par l'ammoniaque.

La dissolution d'un *sel magnésique* produit également un précipité dans celle d'un phosphate alcalin neutre, surtout lorsqu'on fait bouillir le tout (p. 341). En ajoutant de l'ammoniaque, ou une dissolution de carbonate ammoniacal, il se produit un sous-phosphate ammonico-magnésique insoluble, qui est insoluble dans les dissolutions des sels ammoniques; c'est ce qui fait qu'en certains cas, surtout lorsque la dissolution contient en même temps de l'acide sulfurique, une dissolution d'un sel magnésique est préférable à

celles des sels calciques ou barytiques pour découvrir l'acide phosphorique.

Le précipité blanc, qu'une dissolution d'*acétate* ou de *nitrate plombique* détermine dans une dissolution d'un phosphate alcalin, est presque insoluble dans l'acide acétique libre ; cependant il se dissout dans l'acide nitrique. Quand on fait sécher ce précipité de phosphate plombique, et qu'on le fond sur du charbon, à la flamme extérieure du chalumeau, le globule fondu cristallise d'une manière manifeste par le refroidissement.

Une dissolution de *nitrate argentique* produit un précipité jaune dans celles des phosphates alcalins neutres. Ce précipité est, de tous ceux que l'acide phosphorique détermine, celui qui le caractérise le mieux ; car tous les acides qui ont beaucoup d'analogie avec l'acide phosphorique forment, l'acide arsénieux excepté, des précipités d'une autre couleur avec l'oxyde argentique. Lors même que les dissolutions du phosphate dont on s'est servi, et du nitrate argentique, étaient neutres, le liquide qui surnage le précipité jaune n'en rougit pas moins le papier de tournesol, parce que c'est un sous-sel qui s'est précipité. Le précipité jaune de phosphate argentique est soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque ; mais il n'est pas insoluble non plus dans une liqueur qui contient du nitrate ammonique : voilà pourquoi on ne peut pas produire de précipité dans une dissolution d'une très-petite quantité de phosphate argentique pur par une grande quantité d'acide nitrique, quand on ajoute de l'ammoniaque avec ménagement à la liqueur pour la saturer.

Ce qui prouve que le précipité de phosphate argentique jaune n'est point dissous par de petites quantités d'acide nitrique, c'est que, comme nous venons de le dire, il peut subsister dans une dissolution qui contient un peu d'acide nitrique libre. Mais il se produit aussi lorsqu'on verse une dissolution de nitrate argentique dans une dissolution d'acide phosphorique pur. Un précipité blanc se manifeste de la même manière quand on mêle la dissolution de l'acide phosphorique récemment rougi au feu avec du nitrate argentique.

Il est cependant à remarquer qu'un précipité blanc de phosphate argentique neutre apparaît quand on verse une dissolution de nitrate argentique dans la dissolution du phosphate sodique qui

a été probablement rougi avec force. Ce même précipité blanc de phosphate argentique neutre se produit aussi lorsqu'on verse une dissolution récemment préparée d'acide phosphorique rougi au feu, surtout après l'avoir saturée avec un alcali, dans la dissolution de nitrate argentique. La dissolution du phosphate sodique rougi ne perd point la propriété de donner un précipité blanc avec celle d'argent, quelque long-temps qu'on la conserve. Cependant celle de l'acide phosphorique rougi n'en jouit qu'autant qu'elle est préparée depuis peu : plus on la conserve long-temps, plus la dissolution argentique en précipite de phosphate argentique jaune. Si, par conséquent, on laisse reposer long-temps une dissolution récemment préparée d'acide phosphorique rougi, elle donne, avec une dissolution argentique, un mélange de précipité blanc et de précipité jaune.

L'acide phosphorique, les phosphates et les surphosphates solubles dans l'eau ne sont ni précipités, ni convertis en degrés inférieurs d'oxydation du phosphore, soit par le gaz sulfide hydrique, soit par l'acide sulfureux, ou par d'autres réactifs.

Il arrive quelquefois qu'on ne s'aperçoit point de la présence de l'acide phosphorique dans les phosphates insolubles par l'eau, surtout lorsque les combinaisons qui contiennent ces derniers sont très-composées, et qu'indépendamment de l'acide phosphorique il s'y trouve d'autres acides encore qui se comportent comme celui-là avec les réactifs. En pareil cas, il faut souvent beaucoup d'attention pour ne pas manquer d'apercevoir même une grande proportion d'acide phosphorique.

Si l'acide phosphorique est combiné avec de la baryte, de la strontiane, de la chaux ou de la magnésie, on reconnaît sa présence à ce que, après que la combinaison a été dissoute dans l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque dont on sursature ce dernier précipite de nouveau l'acide phosphorique de la dissolution acide, sous la forme d'un précipité blanc : cependant il est nécessaire qu'on se soit auparavant convaincu, par d'autres expériences, qu'il n'y a ni acide arsénique, ni acide borique, ni fluorure métallique, ni certains acides organiques. En effet, la baryte, la strontiane et la chaux ne sont précipitées par l'ammoniaque de leurs dissolutions que quand elles se trouvent combinées avec de l'acide phosphorique, de l'acide borique,

de l'acide arsénique, ou certains acides organiques, ou lorsque leurs métaux le sont avec du fluor. La magnésie aussi, que l'ammoniaque ne peut précipiter de ses dissolutions, quand celles-ci contiennent du chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniques, est précipitée par cet alcali quand il se trouve là de l'acide phosphorique.

On parvient plus sûrement à constater l'existence de l'acide phosphorique dans ces combinaisons, en l'absence des acides qui viennent d'être énumérés, lorsqu'on dissout la combinaison dans le moins possible d'acide nitrique, qu'à la dissolution on en ajoute une de nitrate argentique, et qu'ensuite on verse dans le tout la quantité d'ammoniaque strictement nécessaire pour saturer l'acide nitrique libre. On voit alors paraître le précipité jaune de phosphate argentique. Il est nécessaire pour cela que la dissolution nitrique de la combinaison soit aussi concentrée que possible, et qu'ensuite on ne mette pas d'excès d'ammoniaque lorsqu'on la sature, parce qu'autrement la combinaison phosphatique se précipiterait, et de l'oxyde argentique se dissoudrait. Mais même lorsque le phosphate terreux a été précipité par un grand excès d'ammoniaque, le précipité reste long-temps encore jaune à froid, et l'ammoniaque, en de telles cirsconstances, ne dissout le phosphate argentique qu'avec lenteur; vient-on, au contraire, à chauffer, le précipité blanchit sur-le-champ, et ne consiste plus qu'en phosphate terreux. Si l'on dispose d'une quantité trop faible du précipité des phosphates terreux pour pouvoir être certain que de sa dissolution dans l'acide nitrique on obtiendra le précipité jaune de phosphate argentique, il faut du moins l'essayer au chalumeau de la manière qui sera indiquée plus bas.

Quand on veut, au moyen du nitrate argentique, découvrir l'acide phosphorique dans des dissolutions qui contiennent de l'acide chlorhydrique, on ne rencontre aucune difficulté. Si la liqueur est neutre, on la rend acide en y ajoutant de l'acide nitrique, puis on y verse la dissolution argentique en excès, on sépare par la filtration le chlorure argentique qui s'est produit, et l'on verse de l'ammoniaque dans la liqueur acide filtrée, jusqu'à ce qu'elle soit près d'être saturée: le précipité jaune de phosphate argentique apparaît alors.

La présence de l'acide phosphorique est beaucoup plus difficile à découvrir quand il est combiné avec de l'alumine. Le phosphate aluminique se comporte de même que l'alumine pure avec la plupart des réactifs : la dissolution acide est précipitée aussi par l'ammoniaque, et le précipité de phosphate aluminique se dissout dans un excès d'une dissolution de potasse pure et dans un acide libre, tout comme il arrive à l'alumine pure. Pour connaître la présence de l'acide phosphorique dans le phosphate aluminique, on commence par dissoudre ce dernier dans de l'acide chlorhydrique, on ajoute ensuite assez d'une dissolution de potasse pure pour redissoudre complétement le phosphate aluminique qui s'est précipité d'abord, puis on verse dans la liqueur une dissolution d'acide silicique dans de la potasse (ce qu'on appelle liqueur des cailloux). L'alumine se précipite ainsi, ou sur-le-champ, ou au bout de quelque temps, sous la forme d'une masse gélatineuse insoluble, qui la contient à l'état de combinaison avec de l'acide silicique et de la potasse. On verse alors dans la liqueur filtrée une dissolution de chlorure calcique, qui, s'il y a de l'acide phosphorique, fait paraître un précipité de phosphate calcique. Mais il est mieux, surtout si l'on craint que la potasse dont on s'est servi ne contînt un peu d'acide carbonique, de mettre un très-léger excès d'acide chlorhydrique dans la liqueur alcaline, puis d'y ajouter du chlorure calcique et un peu d'ammoniaque pour saturer l'acide.

On peut aussi dissoudre le phosphate aluminique dans de l'acide nitrique, et précipiter, comme il vient d'être dit, l'alumine par du silicate potassique. On filtre ensuite la liqueur, on la neutralise avec de l'acide nitrique, et, au moyen d'une dissolution d'acétate plombique, on précipite l'acide phosphorique, à l'état de phosphate plombique, qu'il est très-facile de reconnaître pour tel à la manière dont il se comporte au chalumeau.

Cependant le moyen le plus prompt et le plus facile pour constater la présence de l'acide phosphorique dans le phosphate aluminique, consiste à dissoudre ce dernier dans la plus petite quantité possible d'acide nitrique, à verser dans la liqueur une dissolution de nitrate argentique, et à y ajouter ensuite assez d'ammoniaque exactement pour saturer l'acide libre. On voit alors paraître le précipité jaune de phosphate argentique.

Lorsque l'acide phosphorique est combiné avec des oxydes métalliques que le sulfhydrate ammonique précipite des dissolutions saturées ou sursaturées avec l'ammoniaque, mais que le gaz sulfide hydrique ne précipite point, à l'état de sulfures métalliques, des dissolutions acides, par conséquent avec les oxydes du manganèse, du fer, du zinc, du cobalt, du nickel et de l'urane, on précipite ces oxydes de leurs dissolutions acides au moyen du sulfhydrate ammonique, après avoir préalablement sursaturé la liqueur acide avec de l'ammoniaque. On filtre la liqueur, pour la séparer du sulfure métallique qui s'est produit de cette manière, on y ajoute de l'acide chlorhydrique, afin de la rendre un peu acide, et on la laisse en digestion dans un endroit chaud, jusqu'à ce que l'odeur du sulfide hydrique ait disparu. On sépare alors la liqueur du soufre mis à nu par la destruction de l'excès de sulfhydrate ammonique qui y avait été versé, et on la sature à l'aide de l'ammoniaque : mieux vaut cependant, après l'avoir filtrée, y ajouter du carbonate potassique, en assez petite quantité pour qu'elle reste un peu acide et qu'elle rougisse encore très-sensiblement le papier de tournesol bleu; après quoi on la laisse reposer long-temps dans un endroit chaud, afin que le gaz acide carbonique se dégage le plus complètement possible; puis on y verse assez d'ammoniaque pour qu'elle colore légèrement en bleu le papier de tournesol rouge : cela fait, on ajoute à la liqueur une dissolution de chlorure barytique, ou mieux encore de chlorure calcique, ce qui produit un précipité de phosphate barytique ou calcique, si elle contenait de l'acide phosphorique, et qu'on aie démontré positivement l'absence de l'acide arsénique, de l'acide borique, de tout fluorure métallique et des acides organiques. Le carbonate potassique est préférable à l'ammoniaque pour saturer la liqueur, parce que, comme il a déjà été dit précédemment, les phosphates calcique et barytique sont un peu solubles dans les liqueurs contenant du chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniques; c'est là ce qui fait que le chlorure calcique ou barytique ne détermine quelquefois pas de précipité dans la liqueur saturée par l'ammoniaque, lorsqu'on n'a employé qu'une très-petite quantité du phosphate qu'on se propose d'examiner.

On peut cependant découvrir plus sûrement encore la présence de l'acide phosphorique, en se servant d'une dissolution de sulfate

magnésique. Après avoir séparé la liqueur du sulfure métallique et du sulfhydrate ammonique en excès, on la sursature d'ammoniaque, et l'on y verse une dissolution de sulfate magnésique à laquelle on a ajouté assez d'ammoniaque libre et de chlorure ammonique pour dissoudre complètement le précipité d'hydrate magnésique produit. Il se forme alors un précipité de sous-phosphate ammonico-magnésique, qui est insoluble dans les dissolutions des sels ammoniques. L'emploi du sulfate magnésique a ce grand avantage que la liqueur peut contenir les quantités les plus considérables de chlorure ammonique et d'acide sulfurique, sans que la présence de ces substances exerce d'influence nuisible sur la précipitation du phosphate ammonico-magnésique.

Veut-on constater la présence de l'acide phosphorique dans la combinaison ci-dessus indiquée, au moyen d'une dissolution de nitrate argentique, il faut dissoudre cette combinaison dans de l'acide nitrique, sursaturer la dissolution d'ammoniaque, précipiter l'oxyde, à l'état de sulfure métallique, par le sulfhydrate ammonique, filtrer la liqueur, et y détruire par l'acide nitrique l'excès du réactif employé pour opérer la précipitation. La liqueur ayant été chauffée assez long-temps pour qu'elle n'exhale plus du tout l'odeur du sulfide hydrique, on y ajoute une dissolution de nitrate argentique, et précisément assez d'ammoniaque pour saturer l'acide libre. Il se précipite alors du phosphate argentique jaune. S'il s'est formé trop de nitrate ammonique dans la liqueur, et que la quantité d'acide phosphorique qu'elle contient soit très faible, on n'obtient souvent pas de précipité de phosphate argentique. En outre, si l'on n'a pas chassé de cette liqueur jusqu'à la moindre trace de sulfide hydrique, ce qui y reste de ce dernier peut précipiter un peu d'oxyde argentique à l'état de sulfure d'argent noir, dont il ne faut qu'une très-petite quantité pour altérer beaucoup la couleur du phosphate argentique.

Lorsque l'acide phosphorique est combiné avec un oxyde métallique que le gaz sulfide hydrique peut précipiter des dissolutions acides, à l'état de sulfure métallique, on emploie ce réactif pour en opérer la précipitation ; on sépare la liqueur du sulfure qui s'est produit, en la filtrant; on la chauffe, pour en dégager le sulfide hydrique qui pourrait s'y trouver dissous, et on la soumet en-

suite aux épreuves qui viennent d'être décrites, afin d'y constater la présence de l'acide phosphorique.

Si l'acide phosphorique est combiné avec un oxyde métallique qui ne puisse être précipité, à l'état de sulfure métallique, ni de ses dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, ni de sa dissolution saturée ou sursaturée avec l'ammoniaque par le sulfhydrate ammonique, mais qui soit insoluble dans une dissolution de potasse, on parvient au moins à séparer de cet oxyde la plus grande partie de l'acide phosphorique, en dissolvant le phosphate dans le moins possible d'acide, et le faisant bouillir avec un excès d'une dissolution de potasse. Par ce procédé, l'oxyde se précipite ordinairement avec la couleur qui lui est propre, et combiné avec une petite quantité d'acide phosphorique, tandis que la plus grande partie de ce dernier se trouve contenue, à l'état de combinaison avec de la potasse, dans la liqueur qu'on sépare du précipité par la filtration. On trouve l'acide phosphorique dans cette dernière, par les moyens qui viennent d'être indiqués. Les acides qui se comportent avec les réactifs de la même manière que l'acide phosphorique, sont aussi, quand on suit cette marche, séparés de la base avec laquelle ils étaient combinés. A l'aide du procédé qui vient d'être décrit, on constate la présence de l'acide phosphorique quand il était combiné avec de l'oxyde chromique et de l'oxyde céreux; souvent aussi cette méthode conduit plus vite que celles qui ont été exposées précédemment à la découverte de l'acide phosphorique, quand il se trouvait combiné avec de la magnésie, de l'oxyde manganeux, les oxydes du fer, l'oxyde niccolique et autres bases.

Quand un phosphate est combiné avec un sulfate, ce qui arrive souvent, et que les bases des sels sont des alcalis, de manière que ceux-ci soient susceptibles de se dissoudre dans l'eau, on peut, pour constater la présence de l'acide phosphorique, se servir d'une dissolution de sulfate magnésique; en l'employant d'après les règles qui ont été tracées précédemment, on obtient le précipité de phosphate ammonico-magnésique.

Pour trouver l'acide phosphorique dans des quantités extrêmement petites de phosphates, on procède de la manière suivante, d'après Thénard et Vauquelin. On met au fond d'un petit tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, un peu de potassium ou de

sodium, sur lequel on place la petite quantité de substance dans laquelle on veut rechercher la présence de l'acide phosphorique, et dont il suffit pour cela d'avoir un demi-milligramme, pourvu qu'elle soit bien sèche. On fait alors chauffer le tout avec ménagement jusqu'au rouge, température à laquelle le potassium ou le sodium réduit l'acide phosphorique, et le convertit en phosphure de potassium ou de sodium; on enlève l'excès de potassium ou de sodium à l'aide d'un peu de mercure qu'on introduit dans le tube et qu'on ne tarde pas à faire écouler. Alors, au moyen d'un tuyau délié, on souffle avec précaution sur la masse qui reste dans le tube, afin de l'humecter avec l'haleine. Lorsqu'ensuite on la retire du tube, elle exhale avec force l'odeur caractéristique du gaz phosphure d'hydrogène.

Au *chalumeau*, la présence de l'acide phosphorique dans les phosphates solides se découvre, d'après Berzelius, de la manière suivante. On fait fondre avec de l'acide borique, sur du charbon, un peu de la combinaison qu'on veut essayer, et lorsque la masse a cessé de se boursouffler, on enfonce dans le globule un petit bout de fil d'acier, assez long pour le dépasser des deux côtés, puis on chauffe fortement avec la flamme intérieure. Après le refroidissement, on enlève le globule de dessus le charbon, et on le met, enveloppé dans un morceau de papier, sur une enclume, où on le frappe légèrement avec un marteau; par ce moyen, on opère la séparation du phosphure de fer qui s'est produit, et qui se présente sous la forme d'un culot métallique rond, attirable à l'aimant, cassant, et susceptible de se briser quand on le frappe fortement avec un marteau. On ne saurait, par ce procédé, découvrir une petite quantité d'acide phosphorique dans la substance soumise à l'essai; il faut aussi que cette substance ne contienne ni acide sulfurique, ni acide arsenique, ni aucun oxyde métallique capable d'être réduit par le fer, attendu que, dans ce cas, on obtient un globule également cassant, fusible, et semblable au phosphure de fer sous certains rapports. Si cependant la substance est demeurée longtemps en fusion avec l'acide borique, celui-ci en a chassé tant l'acide sulfurique que l'acide arsenique et l'acide arsenieux. Cette méthode exige qu'on soit un peu exercé au maniement du chalumeau.

Lorsqu'on humecte un phosphate solide avec de l'acide sulfurique, et qu'après l'avoir saisi entre les serres en platine d'une paire de pincettes, on le porte dans la flamme intérieure du chalumeau, la flamme extérieure acquiert une couleur verdâtre. Cette méthode pour découvrir l'acide phosphorique au chalumeau a été indiquée par Fuchs. Elle ne donne un bon résultat que dans un petit nombre de cas, et il est à remarquer aussi que les borates produisent des phénomènes semblables.

Les phosphates sont fixes au feu, quand la base qui s'y trouve combinée avec l'acide phosphorique l'est elle-même. La plupart d'entre eux sont fusibles à une haute température. C'est ce qui arrive principalement aux surphosphates, qui, après avoir été fondus, deviennent insolubles dans la plupart des acides. Un très-grand nombre de ces sels sont décomposés par le charbon à la chaleur rouge ; il se forme alors, dans certains cas, un phosphure métallique, et, dans d'autres, surtout lorsqu'il y a un excès d'acide phosphorique, du phosphore se sublime.

D'après ce qui a été dit sur la manière dont l'acide phosphorique se comporte avec les réactifs, on voit que la découverte de cet acide présente fort souvent de grandes difficultés. On le reconnaît d'une manière positive à ce que l'on démontre clairement l'absence, dans les combinaisons soumises à l'essai, des autres acides dont les réactions ont de la ressemblance avec les siennes. La propriété de former avec l'oxyde plombique une combinaison qui, lorsqu'elle a été fondue à la flamme du chalumeau, cristallise ensuite par le refroidissement, est la seule que l'acide phosphorique ne partage avec aucun autre acide. La manière dont cet acide et les phosphates se comportent avec le potassium est également propre à lui seul. C'est donc par là seulement que ces combinaisons se distinguent de toutes les autres substances.

A l'égard de la manière dont l'acide phosphorique se comporte avec les *substances organiques*, on doit surtout remarquer les phénomènes qu'il produit quand il est mêlé avec une dissolution d'albumine. Une dissolution récemment préparée d'acide phosphorique rougi en précipite une dissolution d'albumine, même lorsque cette dernière est très-peu chargée. Plus la liqueur acide est ancienne, moins elle possède cette propriété de précipiter l'albumine de sa

dissolution, et non-seulemenut elle finit par la perdre entièrement, mais même elle acquiert celle de redissoudre, avec le secours de l'ébullition, l'albumine coagulée.

2° Acide phosphoreux, $\dddot{P}$.

L'acide phosphoreux s'obtient, à l'état aqueux, et aussi concentré que possible, en décomposant le chloride phosphoreux liquide par le moyen de l'eau, et évaporant la liqueur avec ménagement. Il forme alors un liquide épais, sirupeux, qui ne peut pas toujours cristalliser, mais qui donne cependant des cristaux dans certaines circonstances. Il est très-soluble dans l'eau, et s'y dissout en toutes proportions; mais la dissolution absorbe lentement de l'oxygène, et se convertit partiellement en acide phosphorique.

Lorsqu'on chauffe de l'acide phosphoreux aqueux aussi concentré que possible, sur une petite lampe à esprit de vin, dans une petite cuiller en platine ou dans tout autre vaisseau, il se dégage du gaz hydrogène phosphoré, qui, par l'effet de la chaleur, brûle avec une flamme verdâtre, en répandant une fumée blanchâtre. Si l'on chauffe l'acide dans une petite cornue, le gaz hydrogène phosphoré qui s'en dégage ne s'enflamme pas de lui-même au contact de l'air; il a une odeur très-désagréable, et, lorsqu'on y met le feu, il brûle avec une flamme vive, en donnant une fumée blanche. Quand on fait passer le gaz dans une dissolution de nitrate argentique, la moindre parcelle suffit pour produire dans cette liqueur d'abord un trouble brun, puis un précipité brun-noir, qui est de l'argent métallique; la liqueur contient ensuite de l'acide phosphorique. Toutes les fois qu'on chauffe de l'acide phosphoreux liquide, soit dans une cuiller en platine, soit dans une cornue, il reste de l'acide phosphorique. L'acide phosphoreux forme avec les bases des sels, dont il n'y a que ceux auxquels les alcalis donnent naissance qui soient très-solubles dans l'eau. Les phosphites terreux et métalliques ne sont, à la vérité, pas tous insolubles dans ce menstrue; mais la plupart s'y dissolvent avec une grande difficulté. Cependant tous les phosphites sont dissous par les acides libres. On obtient des précipités quand on mêle la dissolution d'un phosphite alcalin avec une dissolution neutre de la plupart des sels terreux et métalliques. Toutefois, d'ordinaire, les précipités

ne sont pas considérables à froid; mais il se précipite une bien plus grande quantité et souvent même la totalité de l'acide phosphoreux, lorsqu'on chauffe le mélange. Très-fréquemment les dissolutions des sels terreux et métalliques ne font pas naître de précipité dans les dissolutions des phosphites alcalins, quand ces dernières sont trop étendues ; cependant, même alors, il peut s'en manifester, et souvent de très-considérables, par un repos prolongé ou par l'ébullition. Cette particularité établit une grande différence entre les phosphites et les phosphates correspondants.

Parmi les phosphites terreux, le phosphite magnésique est le plus soluble. Aussi n'obtient-on pas de précipité, même à la faveur de l'ébullition, lorsque l'on ajoute une dissolution de sulfate magnésique à celle d'un phosphite alcalin, pourvu que celle-ci ne soit pas trop concentrée. Le plus insoluble de tous les phosphites paraît être le phosphite plombique : c'est pourquoi on le voit se produire, sous la forme d'un précipité blanc, lorsqu'on verse une dissolution d'acétate plombique dans des dissolutions, même très-étendues, de phosphites.

Les dissolutions des phosphites dans les acides réduisent, comme celle de l'acide phosphoreux lui-même, plusieurs oxydes métalliques très réductibles, ce qui est un bon moyen de reconnaître cet acide. Elles précipitent l'or, à l'état métallique, de ses dissolutions. Quand on les verse dans une dissolution de *nitrate argentique*, l'argent se précipite sous la forme d'une poudre, non pas blanche, mais d'un brun-noir. Lorsque la dissolution d'un phosphite ou celle de l'acide phosphoreux contient de l'acide chlorhydrique, comme il arrive, par exemple, à la dissolution aqueuse du chlorure de phosphore liquide, le mieux est d'ajouter d'abord un excès d'ammoniaque, puis une dissolution de nitrate argentique. La liqueur brunit dans le premier moment, et ce n'est qu'avec lenteur qu'elle dépose un précipité brun-noir d'argent métallique. Cet effet a lieu plus rapidement par l'ébullition, qui, en même temps, procure un précipité noir. Une dissolution d'acide phosphoreux, versée dans celle du *chlorure mercurique*, pourvu qu'on n'en mette pas une trop grande quantité, donne naissance à un précipité blanc de chlorure mercureux, qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique, et dont la quantité

augmente par l'effet d'un repos prolongé; une plus grande proportion d'acide phosphoreux, surtout avec le secours de l'ébullition, convertit ce précipité en mercure métallique. La dissolution de chlorure mercurique employée en excès est un des meilleurs moyens pour découvrir la présence de l'acide phosphoreux, car d'autres substances facilement réductibles, comme, par exemple, l'acide sulfureux, ne font point naître un précipité de chlorure mercureux dans cette dissolution. D'ailleurs, le chlorure mercureux est un corps qu'on reconnaît aisément à son insolubilité dans l'acide chlorhydrique. Une dissolution d'un *sel cuivrique* est également réduite par l'acide phosphoreux, mais seulement à la faveur de l'ébullition.

A l'état solide, tous les phosphites subissent une décomposition quand on les fait rougir, et se convertissent en phosphates. Pendant cette opération, la plupart d'entre eux dégagent du gaz hydrogène, parce que leur eau de cristallisation se décompose, et que son oxygène sert à transformer l'acide phosphoreux en acide phosphorique. Les phosphites neutres se convertissent en phosphates neutres par la calcination. A cette catégorie appartiennent les combinaisons de l'acide phosphoreux avec les alcalis fixes, les terres et beaucoup d'oxydes métalliques. Le gaz hydrogène qui se dégage contient des traces très-faibles de phosphore, et le phosphate produit doit aussi à une petite quantité de ce corps une couleur légèrement rougâtre ou brunâtre, tandis qu'à l'état de pureté il est blanc. Mais cette coloration du phosphate produit par la calcination n'apparaît qu'après le refroidissement. Si l'on fait chauffer le sel, il devient incolore; et, si on le dissout dans de l'acide chlorhydrique, on obtient pour résidu quelque faibles traces d'une substance rougeâtre, qui contient du phosphore. D'autres phosphites, dans lesquels il entre moins d'eau de cristallisation, sont convertis en sous-phosphates par la calcination, durant laquelle il se dégage du gaz phosphure d'hydrogène peu chargé de phosphore, qui ne s'enflamme point spontanément à l'air, mais qui brûle vivement lorsqu'on y met le feu, et répand alors une fumée blanche. De ce nombre est le phosphite plombique.

On peut faire ces expériences même avec une quantité fort petite de phosphites, en les chauffant, sur la lampe à esprit de vin, dans

un tube de verre soudé à l'un de ses bouts, qui a été étiré en une longue pointe, et courbé sur le sel. Le phosphite ammonique perd son ammoniaque quand on le chauffe, et se convertit en acide phosphoreux aqueux.

Lorsqu'on mêle un phosphite, ou une dissolution concentrée d'acide phosphoreux pur, avec un excès d'une dissolution concentrée de *potasse* pure, et qu'on fait bouillir le mélange, il ne se dégage pas d'hydrogène, et l'acide phosphoreux ne se convertit point en acide phosphorique.

Au *chalumeau*, les phosphites pourraient être distingués d'autres combinaisons par la même méthode que Berzelius a indiquée pour les phosphates (p. 230). A la première action de la flamme, ils brûlent avec une flamme de phosphore.

L'acide phosphoreux concentré se comporte d'une manière tellement caractéristique, quand on le fait chauffer, et, à l'égard de la dissolution de quelques métaux facilement réductibles, notamment celle du chlorure mercurique, qu'on ne saurait le confondre avec aucun des acides dont il a été question jusqu'ici. La manière dont les phosphites se comportent lorsqu'on les fait rougir dans une cornue, est également si remarquable, qu'elle les distingue sans peine des autres sels.

Une combinaison d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique, que beaucoup de chimistes regardent comme un acide particulier, et qu'on appelle *acide hypophosphorique*, prend naissance quand du phosphore se résout en liquide dans un air humide. A l'état de concentration, elle se comporte, lorsqu'on la chauffe, comme l'acide phosphoreux, parce que effectivement elle en contient. Si on la traite par des bases, elle donne des phosphates et des phosphites.

L'acide phosphoreux est facile à reconnaître dans cette combinaison, non-seulement par la chaleur, quand le liquide est fort concentré, mais encore, dans le cas contraire, à l'aide d'une dissolution de chlorure mercurique. Quant à la présence de l'acide phosphorique, le meilleur moyen de la constater est d'ajouter à la dissolution de la combinaison une dissolution de sulfate magnésique, de chlorure ammonique et d'ammoniaque en excès, et de mettre le chlorure ammonique en quantité telle, qu'il s'op-

pose à la précipitation de la magnésie par l'ammoniaque. De cette manière, l'acide phosphoreux n'est point précipité, du moins quand sa dissolution est un peu étendue, tandis que l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate ammonico-magnésique.

3. Acide hypophosphoreux, $\dot{P}$.

L'acide hypophosphoreux aqueux, et aussi concentré que possible, ressemble tellement à l'acide phosphoreux concentré, par la manière dont il se comporte, qu'on peut à peine l'en distinguer. On ne l'a point encore obtenu cristallisé. Les dissolutions d'or et de chlorure mercurique sont réduites plus rapidement par lui que par l'acide phosphoreux, et avec les mêmes phénomènes. Il se comporte absolument de même que l'acide phosphoreux, quand on le chauffe.

L'acide hypophosphoreux forme avec toutes les bases des sels qui sont solubles dans l'eau. Aussi les dissolutions des sels terreux et métalliques ne produisent - elles point de précipité dans celles des hypophosphites, à moins que la réduction de l'oxyde métallique n'ait lieu. Mais cette réduction s'opère très-facilement, et avec beaucoup plus de facilité que par l'acide phosphoreux et ses sels. L'or est promptement précipité à l'état métallique de ses dissolutions. Les dissolutions argentiques neutres produisent, dans la dissolution d'un hypophosphite, un précipité d'abord blanc, qui brunit avec une grande rapidité, et qui, au bout de quelque temps, même à froid, est de l'argent métallique noir; la chaleur accélère ce phénomène. Une dissolution de chlorure mercurique, à laquelle on a ajouté de l'acide chlorhydrique, donne un précipité de mercure métallique, quand on y ajoute une grande quantité de dissolution d'acide hypophosphoreux ou d'hypophosphite; dans le cas contraire, si la dissolution de chlorure mercurique prédomine, il ne se produit que du chlorure mercureux, mais en bien plus grande abondance que d'une égale quantité d'acide phosphoreux ou de phosphite. C'est donc là un bon moyen pour reconnaître la présence des hypophosphites. C'est aussi un bon moyen de reconnaître la présence de l'acide hypophosphoreux. Une réduction n'a lieu dans les dissolutions cuivri-

ques qu'autant que les liqueurs sont très-concentrées et qu'on chauffe long-temps.

A l'état solide, tous les hypophosphites se décomposent lorsqu'on les fait rougir. Quand on les calcine dans une petite cornue, en suivant le procedé indiqué précédemment (p. 234) pour les phosphites, et qu'on plonge le bec de la petite cornue sous l'eau, la plupart de ces sels dégagent un gaz phosphure d'hydrogène qui, pour la plus grande partie, s'enflamme spontanément au contact de l'air, brûle en répandant une fumée blanche, et laisse à la surface de l'eau un dépôt brun-jaune de phosphore. Si l'on fait passer ce gaz à travers une dissolution de nitrate argentique, la moindre bulle détermine une coloration en brun-noir, et une plus grande quantité de gaz donne naissance à un précipité noir, qui devient blanc par le repos ou par l'action de la chaleur, et qui consiste en argent pur; de l'acide phosphorique se trouve alors dans la liqueur. Si l'on opère sur une dissolution de chlorure aurique, c'est de l'or métallique qui se précipite. Lorsqu'on fait passer le gaz à travers une dissolution de chlorure mercurique, il résulte de là un précipité jaune. Dans la décomposition des hypophosphites produite par la chaleur rouge, il se sublime une faible trace de phosphore, et reste un phosphate neutre, qui paraît un peu rougeâtre ou brunâtre après le refroidissement, mais qui n'a pas de couleur tant qu'il est échauffé. Le phosphate neutre ainsi produit se dissout très-facilement aussi dans l'acide chlorhydrique, en laissant une fort petite quantité d'une substance insoluble rouge, qui contient du phosphore. Les combinaisons de l'acide hypophosphoreux avec les alcalis fixes, les terres et la plupart des oxydes métalliques subissent ce genre de décomposition quand on les fait rougir au feu. Il n'y a que les combinaisons de l'acide avec les oxydes cobaltique et niccolique, qui, lorsqu'on les fait rougir, dégagent, en se décomposant, un mélange de gaz hydrogène et de gaz phosphure d'hydrogène non susceptible de s'enflammer spontanément au contact de l'air, tandis qu'il reste un surphosphate métallique, qui ne se dissout point dans l'acide chlorhydrique parce qu'il a été calciné, et qui ne devient soluble dans l'eau qu'après avoir été bouilli avec de l'acide sulfurique.

Lorsquon fait bouillir de l'acide hypophosphoreux ou un hypophosphite avec un excès d'une dissolution concentrée de *po-*

tasse ou de *soude*, il se produit un fort courant de gaz hydrogène pur, et l'acide hypophosphoreux se convertit entièrement en acide phosphorique. De même, lorsqu'on ajoute de la baryte, de la strontiane ou de la chaux à une dissolution d'un hypophosphite, celui-ci se convertit, avec dégagement de gaz oxygène, en un phosphate, mais d'une manière moins rapide que par la potasse ou la soude. Cette réaction distingue les hypophosphites des phosphites (p. 235).

L'acide hypophosphoreux libre ne peut être confondu avec aucun autre acide, si ce n'est avec l'acide phosphoreux, puisqu'il se comporte de même que ce dernier quand on le fait chauffer. Pour distinguer ces deux acides l'un de l'autre, on les sature avec précaution au moyen d'un alcali fixe, ou mieux d'une terre alcaline, par exemple de la baryte, et l'on évapore la dissolution jusqu'à siccité, puis on fait rougir le sel sec dans une petite cornue, sur la lampe à esprit de vin. Si alors il se dégage du gaz phosphure trihydrique, l'acide était de l'acide hypophosphoreux; mais s'il se dégage un gaz qui ne s'enflamme pas spontanément au contact de l'air, et qui, lorsqu'on y met le feu, brûle avec une flamme bleue, sans répandre de fumée blanche, l'acide était de l'acide phosphoreux. Quand on a une assez grande quantité d'acide hypophophoreux à sa disposition, on peut déjà le distinguer de l'acide phosphoreux à ce que sa dissolution, même concentrée, lorsqu'elle a été saturée avec précaution au moyen d'un alcali, ne donne pas de précipité par les dissolutions de sels ayant pour base une terre ou un oxyde métallique, cas dans lequel ne se trouve point l'acide phosphoreux.

La propriété dont jouissent les hypophosphites, à l'exception des hypophosphites cobaltique et niccolique, de dégager du gaz phosphure trihydrique lorsqu'on les fait rougir dans une petite cornue, les distingue tellement de tous les autres sels, qu'on ne saurait les confondre avec aucun.

9. ACIDE BORIQUE, $\dddot{B}$.

L'acide borique forme, à l'état de pureté, un verre incolore, transparent et cassant, qui entre en fusion au rouge obscur, et

qui ne se volatilise point. Après avoir été fondu dans des vaisseux en platine, l'acide borique se dissout un peu difficilement dans l'eau. Si alors on le fait dissoudre dans de l'eau chaude, la liqueur dépose par le refroidissement des paillettes cristallines, nacrées et onctueuses au toucher, d'hydrate d'acide borique, qui sont peu solubles dans l'eau. La dissolution rougit bien le papier de tournesol bleu, mais elle brunit aussi le papier de curcuma, comme ferait une dissolution alcaline. Lorsqu'on évapore lentement une dissolution aqueuse d'acide borique, une grande quantité de ce dernier se volatilise avec les vapeurs d'eau. L'acide borique est soluble aussi dans l'alcool, à la flamme duquel il communique une couleur verte, qui devient surtout sensible quand on remue la dissolution, ou quand l'alcool est presque entièrement consumé. Cette coloration qu'il donne à la flamme de l'alcool est ce qui caractérise le mieux l'acide borique. Lorsqu'on évapore la dissolution alcoolique de cet acide, les vapeurs de l'alcool en entraînent beaucoup avec elles.

Parmi les borates, il n'y a que ceux dont la base est alcaline qui soient très-solubles dans l'eau. Les combinaisons de l'acide borique avec les terres et les oxydes métalliques proprement dits sont, à l'état neutre, sinon insolubles, du moins pour la plupart peu solubles dans l'eau. Voilà pourquoi les dissolutions neutres des sels ayant pour base une terre ou un oxyde métallique ne produisent de précipité, dans les dissolutions neutres des borates alcalins, que quand les liqueurs ne sont point trop étendues. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on mêle les dissolutions des borates avec une dissolution de *chlorure barytique* qui ne soit pas trop étendue : le précipité qui résulte de cette réaction se dissout complètement dans une grande quantité d'eau ; il est plus soluble encore dans une dissolution de chlorure ammonique ou dans un excès de chlorure barytique. Le précipité qu'une dissolution de *chlorure calcique* détermine dans celles des borates est encore plus soluble que le borate barytique dans l'eau et surtout dans une dissolution de chlorure ammonique ou de chlorure calcique. Les précipités qu'une dissolution de *nitrate plombique* fait naître dans celles des borates sont beaucoup moins solubles.

Une dissolution de *nitrate argentique* produit, dans les dissolu-

tion concentrées des borates, un précipité blanc de borate argentique, qui se dissout complètement dans beaucoup d'eau, sans se décomposer. Une dissolution très-étendue d'eau d'un borate fait naître dans celle du nitrate argentique un précipité brun, insoluble dans quelque quantité d'eau qu'on ajoute, et qui est de l'oxyde argentique sans acide borique. Les deux précipités, celui de borate argentique et celui d'oxyde argentique pur, sont très-solubles dans l'acide nitrique étendu et dans l'ammoniaque.

Une dissolution de *chlorure mercurique* détermine dans les dissolutions des borates un précipité rouge-brun, qui consiste en une combinaison d'oxyde mercurique et de chlorure mercurique, et qui ne contient pas d'acide borique; le précipité est insoluble dans l'eau.

Une dissolution de *nitrate mercureux* produit un précipité brun dans celles des borates.

Lorsqu'on décompose des borates solubles en les faisant bouillir avec de l'*acide sulfurique* étendu, il se forme dans la liqueur, par le refroidissement, des paillettes cristallines d'acide borique peu soluble. On peut aisément reconnaître ces paillettes aux propriétés qui ont été indiquées plus haut; mais il faut avoir soin auparavant de les laver avec un peu d'eau, pour enlever et l'acide sulfurique qui pourrait y rester adhérent, et le sulfate qui s'est formé.

Quand, après avoir pulvérisé les borates, on les humecte avec quelques gouttes d'acide sulfurique, dans une petite capsule en porcelaine ou dans un creuset en platine, qu'ensuite on verse dessus de l'alcool, et qu'on met le feu à ce dernier, il brûle avec une flamme verte, dont la teinte devient bien prononcée surtout lorsqu'on remue la liqueur. Il est à remarquer, sous ce rapport, que des chlorures métalliques sur lesquels on verse de l'acide sulfurique et de l'alcool peuvent communiquer à la flamme de ce dernier une couleur bleue-verdâtre, qui tient à de l'éther chlorhydrique produit dans le cours de l'opération, mais qui ressemble fort peu à celle dont la présence de l'acide borique détermine la manifestation.

Lorsqu'on chauffe des borates qui contiennent de l'eau de cristallisation, ils se boursouflent souvent à un point extraordinaire,

pendant qu'ils perdent de l'eau. Après la perte de cette dernière, les sels entrent en fusion, si l'on continue de les chauffer, et ils forment un liquide tranquille, qui se prend en verre par le refroidissement.

D'après Turner, pour reconnaître les borates au *chalumeau*, on les mêle avec un mélange d'une partie de spath fluor en poudre et quatre parties et demie de bisulfate potassique; on détrempe le tout dans un peu d'eau, et on l'expose, sur un fil de platine, à la pointe de la flamme intérieure; peu de temps après la fusion, on voit se manifester autour de la flamme une couleur verte, qui ne tarde pas à s'effacer, et qui ne reparaît plus.

Le plus sûr caractère pour reconnaître l'acide borique est la couleur verte que cet acide libre et les borates décomposés par l'acide sulfurique communiquent à la flamme de l'alcool.

10. Acide silicique, $\dddot{Si}$.

L'acide silicique pur, lorsqu'il a été préparé par l'art, forme une poudre blanche qui croque sous la dent. La nature nous l'offre cristallisé dans le cristal de roche, et compacte dans le quarz : il est alors blanc, ou coloré soit par des traces très-faibles d'oxyde manganique ou d'oxyde ferrique, soit par des traces de matières organiques, comme dans la cornaline. Le cristal de roche et le quarz rayent légèrement le verre; ils sont moins durs que le diamant et quelques pierres gemmes.

Tel qu'on le trouve dans la nature, l'acide silicique est insoluble dans l'eau et dans presque tous les acides. Celui même qu'on a obtenu par les procédés de l'art ne se dissout ni dans l'eau, ni dans la plupart des acides, après avoir subi l'action de la chaleur rouge. Son insolubilité dans l'eau l'empêche par conséquent de dégager l'acide carbonique avec effervescence des carbonates. Cependant, lorsqu'on fond de l'acide silicique avec des carbonates alcalins, il se combine avec les bases, tandis que l'acide carbonique s'échappe en faisant effervescence. Aussi, lorsqu'on projette de l'acide silicique dans du carbonate potassique ou sodique fondu, la liqueur produit-elle la même effervescence que quand on verse la dissolution d'un acide dans celle d'un carbonate.

Parmi les acides, l'*acide silicifluorhydrique* est le seul qui dissolve facilement la poudre, soit de l'acide silicique qu'on a fait rougir au feu, soit de celui qui se rencontre dans la nature. Plus la dissolution aqueuse de l'acide silicifluorhydrique est concentrée, et plus aussi l'acide silicique s'y dissout avec facilité. Lorsque l'acide silicifluorhydrique est assez fort pour fumer à l'air, il se dégage tant de chaleur pendant la dissolution de l'acide silicique, que le tout entre en ébullition. Mais on ne peut faire l'opération que dans des vases métalliques, parce que l'acide fluorhydrique attaque également l'acide silicique contenu dans le verre.

L'acide silicique préparé par l'art et séparé de ses combinaisons est une autre modification que celui que la nature nous offre dans le cristal de roche et le quarz; car il n'est pas complètement insoluble dans l'eau et les acides; loin de là même, il s'y dissout fréquemment avec facilité. Lorsqu'on le sépare du chloride silicique, et principalement du fluoride silicique, par le moyen de l'eau, il s'en dissout une petite quantité dans cette dernière; mais l'eau n'acquiert par là ni aucune saveur, ni la propriété de rougir le papier de tournesol. L'acide silicique ne peut être reconnu dans cette dissolution qu'autant qu'on évapore la liqueur presque à siccité, et qu'on verse sur le résidu de l'eau; il se sépare alors de l'acide silicique appartenant à la modification insoluble.

Une dissolution de *potasse* dissout aisément, avec le secours de la chaleur, l'acide silicique qui a été desséché, mais sans qu'on le fasse rougir; la dissolution ne se prend point en gelée par le refroidissement. Les dissolutions de *carbonate potassique* et de *carbonate sodique* dissolvent également avec facilité, à chaud, l'acide silicique desséché; mais la liqueur se prend, quand elle est refroidie, en une gelée opaline, qui est d'autant plus ferme et qui se forme d'autant plus rapidement, que la dissolution est plus concentrée. L'acide silicique qu'on a fait rougir et celui que la nature nous offre à l'état de quarz et de cristal de roche se dissolvent aussi, le second après avoir été réduit en poudre fine, dans les dissolutions des alcalis purs et des carbonates alcalins fixes, mais leur dissolution est beaucoup plus difficile à obtenir que celle de l'acide préparé par l'art et non rougi.

Les combinaisons de l'acide silicique avec les alcalis fixes sont

toujours solubles dans l'eau, même lorsqu'elles contiennent un excès considérable d'acide silicique. A la vérité, elles sont presque insolubles dans l'eau froide, mais l'eau bouillante les dissout, après qu'on les a pulvérisées.

Les combinaisons de l'acide silicique avec les autres bases sont insolubles, comme aussi les sels doubles, composés de silicates alcalins et de silicates terreux ou métalliques, qui constituent le verre proprement dit.

Parmi les silicates alcalins, ceux qui renferment un grand excès de base sont solubles dans l'eau. Plus la quantité d'acide silicique est considérable dans ces combinaisons, moins celles-ci ont de facilité à se dissoudre dans l'eau froide, et quand elles contiennent une très-grande proportion d'acide silicique, elles résistent à l'action de l'eau et des acides; il faut cependant excepter l'acide fluorhydrique. Le verre est au nombre des combinaisons de ce dernier genre. La présence de l'alcali dans le verre est difficile à constater lorsqu'il s'agit d'analyses qualitatives. Il faut, pour cela, réduire le sursilicate alcalin en poudre fine, mettre celle-ci dans un creuset en platine, verser dessus de l'acide fluorhydrique concentré, puis ajouter de l'acide sulfurique, et évaporer jusqu'à siccité; l'alcali reste à l'état de sulfate, et peut être aisément reconnu comme tel.

Lorsque l'on dissout dans beaucoup d'eau des silicates d'alcalis fixes contenant un grand excès de base, et qu'on sursature cette dissolution avec de l'acide chlorhydrique, de l'acide silicique appartenant à la modification facilement soluble est mis en liberté; il reste complètement dissous si la liqueur est suffisamment étendue d'eau, et l'on ne voit pas paraître de précipité. Mais si le même silicate alcalin basique n'a été dissous que dans une petite quantité d'eau, et qu'on sursature la dissolution avec un acide, la plus grande partie de l'acide silicique se sépare sous la forme d'une gelée ou de flocons gélatineux, qui ne se dissolvent plus quand on ajoute davantage d'eau : cependant une autre portion de l'acide silicique reste dissoute dans la liqueur acide. Par conséquent, plus la dissolution aqueuse d'un sous-carbonate alcalin est étendue, moins il se sépare d'acide silicique par l'effet de la sursaturation avec les acides, et même, si cette dissolution est fort étendue, il ne s'en sépare souvent pas d'acide silicique, comme je l'ai déjà dit;

au contraire, plus la dissolution est concentrée, et plus il se sépare d'acide silicique, par le fait de la sursaturation; à un certain degré même de concentration, celui qui se sépare est tellement abondant, que la liqueur tout entière se prend en une masse épaisse.

Si l'on évapore le liquide sursaturé duquel il s'est séparé peu ou point d'acide silicique, et qu'on le laisse refroidir après qu'il est parvenue à un certain degré de concentration, l'acide silicique s'en sépare sous la forme d'une gelée transparente, ayant beaucoup de ressemblance avec celle que produit, en se refroidissant, une dissolution de colle animale dans l'eau bouillante. Quand on verse de l'eau sur cette gelée, la plus grande partie de l'acide silicique se sépare bien sous la forme de flocons déliés, insolubles, mais il y en a cependant une portion qui se dissout dans l'eau. Si l'on pousse l'évaporation de la gelée plus loin, jusqu'à complète siccité, et qu'ensuite on traite la masse par l'eau, la totalité de l'acide silicique reste indissoute.

Les combinaisons basiques de l'acide silicique avec la baryte, la strontiane et la chaux se comportent, du moins envers les acides, d'une manière analogue à celle des silicates alcalins basiques. Si on les traite par l'acide chlorhydrique, la plus grande partie de l'acide silicique se sépare, mais une portion de cet acide reste dissoute, et forme une gelée quand on vient à concentrer la liqueur acide par l'évaporation. L'acide silicique ne se sépare non plus entièrement dans ce cas que quand on évapore la gelée jusqu'à siccité, et qu'on traite la masse sèche par l'eau.

Les combinaisons de l'acide silicique avec des bases non alcalines sont insolubles dans l'eau. Sous le rapport de la manière dont elles se comportent avec les acides, on peut les partager en deux classes. En effet, les unes sont décomposées par les acides forts, tels que l'acide chlorhydrique concentré; les autres résistent à l'action des acides les plus puissants.

Les silicates décomposables par l'acide chlorhydrique ne subissent pas tous le même genre de décomposition. Quand, après avoir réduit le sel en poudre fine, on verse dessus de l'acide chlorhydrique à froid, il lui arrive souvent de se décomposer d'une manière subite : beaucoup de chaleur se dégage dans l'opération, et le tout se prend en un magma gélatineux. Si alors on verse de

l'eau sur ce magma, les bases qui auparavant étaient combinées avec de l'acide silicique se dissolvent à l'état de chlorures métalliques, tandis que l'acide silicique reste sous la forme de flocons déliés. Ici se rangent surtout plusieurs silicates que l'on rencontre dans la nature, qui portent le nom de zéolithes, et parmi lesquels il faut principalement citer ceux qui contiennent de l'eau de cristallisation; dans la plupart des cas cependant, ils ne sont presque point attaqués par l'acide chlorhydrique, lorsqu'on les a préalablement fait rougir au feu. Souvent, au contraire, les silicates réduits en poudre très-fine ne sont décomposés par l'acide chlorhydrique qu'à la faveur d'une digestion prolongée, et sans qu'il se produise de magma gélatineux ou de gelée; l'acide silicique se sépare alors de l'acide chlorhydrique sous la forme d'une poudre fine.

Les silicates qui résistent à l'action des acides se décomposent, avec dégagement de gaz acide carbonique, quand on fait rougir leur poudre avec trois fois son poids de carbonate potassique ou sodique. On mêle la poudre du silicate avec le carbonate alcalin pulvérisé dans un creuset en platine, où l'on fait rougir le mélange. Si la combinaison contient beaucoup d'acide silicique, on obtient une masse fondue après la calcination; si l'acide silicique y est moins abondant, la masse n'est qu'agglutinée après avoir subi l'action du feu. Quand on la traite par l'acide chlorhydrique étendu, les bases qui étaient combinées avec l'acide silicique se dissolvent dans ce réactif, tandis que la plus grande partie de l'acide silicique se sépare; mais il en reste cependant en dissolution une certaine quantité, qui forme une gelée lorsque la liqueur acide a été amenée par l'évaporation à un certain degré de concentration. Toutefois, s'il n'y a que très-peu d'acide silicique dans la combinaison, il peut arriver souvent que la masse calcinée se dissolve tout entière dans l'acide chlorhydrique étendu.

Beaucoup de silicates semblent ne point être attaqués d'abord par les acides; mais lorsqu'on les laisse long-temps en digestion avec ces réactifs, ils finissent cependant par se décomposer, surtout lorsqu'on emploie de l'acide sulfurique qui ne soit étendu que d'une petite quantité d'eau. L'acide sulfurique décompose presque tous les silicates par l'effet d'une digestion prolongée.

Quelques silicates, en petit nombre, ne sont décomposés com-

plètement, ni par les acides, ni par la calcination avec du carbonate alcalin. Leur décomposition n'a lieu qu'autant qu'après les avoir réduits en poudre très-fine et mêlés avec trois fois leur poids de potasse pure, on les fait rougir dans un creuset en argent.

Parmi les silicates qu'on rencontre dans la nature, les suivants : apophyllite, natrolite, scolézite, mésolite, mésole, analcime, laumonite, harmotome potassique, leucite, éléolite, brewsterite, sodalite, cronstedtite, ilvaite, gehlenite, wernerite, spath en table, néphéline, cancrinite, mellinite, chabasie, pectolite, okenite, davyne, gadolinite, allophane, helvine, datolite, botryolite, haüyne, nosiane, lazulite, eudialite, orthite, calamine, sidéroschisolite, hisingerite, dioptase, écume de mer, cuivre siliceux, stilbite, épistilbite, heulandite, anorthite, titanite (sphène), pyrosmalite, cérite et cérine, sont décomposés complètement par l'acide chlorhydrique. Les premières de ces combinaisons forment une gelée quand on verse l'acide chlorhydrique sur leur poudre, ce qui n'arrive point aux neuf dernières, dont quelques-unes ne subissent une décomposition complète que quand, après les avoir réduites en poudre extrêmement fine, on les fait digérer pendant long-temps et à une forte chaleur dans cet acide. La plupart d'entre elles, mais non toutes cependant, résistent à l'action des acides quand elles ont été rougies au feu. Quelques-unes, principalement parmi les neuf dernières, sont décomposées par les acides, même après avoir subi la calcination.

Les silicates suivans, qui existent dans la nature, résistent absolument à l'action des acides, ou sont difficilement décomposés par eux, quand ils ont été réduits en poudre, de sorte qu'on ne peut point se servir de ces réactifs pour les analyser ; il faut, pour les décomposer, les fondre avec du carbonate alcalin : feldspath, albite, rhyacolite, pétalite, spodumène, oligoclase, labradorite, harmotome barytique, olivine, prehnite, manganèse carbonaté, mica, lépidolite, talc, chlorite, pinite, achmite, amphibole, anthophyllite, pyroxène, diallage, spath chatoyant, épidote, idocrase, grenat, dichroïte, émeraude, euclase, phenakite, tourmaline, axinite, topaze, chondrodite, picrosmine, carpholite, pierre de lard, serpentine, pierre ponce, obsidienne, résinite.

A cette catégorie appartiennent aussi les différentes espèces de verre artificiel et les pierres gemmes factices.

Parmi les silicates qui résistent à l'action des acides et à la fusion avec du carbonate alcalin, et qui ne se décomposent complétement que lorsqu'on les fait rougir avec de la potasse pure, il n'y en a que les suivantes qu'on trouve dans la nature, savoir : zircone, cyanite, cymophane, staurolite et andalousite.

Au *chalumeau*, l'acide silicique se reconnaît à ce qu'il ne se dissout presque pas, ou ne se dissout qu'en quantité extrêmement faible, dans un globule de sel de phosphore, même après une très-longue insufflation. Tandis qu'on souffle, l'acide silicique nage dans le globule liquide, et forme une masse gonflée, translucide, qu'on aperçoit mieux pendant la fusion qu'après le refroidissement. Lorsqu'on traite un silicate avec du sel de phosphore au chalumeau, les bases se dissolvent dans ce sel, et l'acide silicique mis à nu nage dans le globule. Au contraire, l'acide silicique se dissout complètement dans le borax, mais seulement avec beaucoup de lenteur. Traité par la soude, au chalumeau, sur du charbon, il fond en un globule parfaitement limpide, et du gaz acide carbonique se dégage avec effervescence. Il n'y a que peu de substances qui, avec la soude, produisent au chalumeau un globule en fondant, et parmi celles-là, il n'y a que l'acide silicique qui forme ainsi un verre incolore, limpide et transparent, ce qui le fait aisément reconnaître. Lors même que l'acide silicique contient une petite quantité d'une terre, il produit encore un verre limpide par sa fusion avec de la soude. C'est ce qui arrive, par exemple, au feldspath. Mais plus un silicate contient de terres, ou, en général, quand il ne contient point d'alcalis, plus aussi la combinaison qu'il forme avec la soude est infusible, surtout lorsqu'on ajoute beaucoup de cette dernière.

L'acide silicique diffère des autres substances en ce qu'au moins lorsqu'on l'a fait rougir au feu, il est insoluble dans tous les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique. Le plus sûr caractère pour reconnaître ses combinaisons et pour les distinguer de toutes les autres substances, est la manière dont elles se comportent au chalumeau avec le sel de phosphore et la soude.

11. ACIDE TANTALIQUE, $\dddot{T}a$.

A l'état de pureté, l'acide tantalique forme une poudre blanche et infusible, qui ne rougit point le papier de tournesol humide. Il est tout-à-fait insoluble dans les acides et dans les dissolutions d'alcalis; mais il se dissout dans la potasse caustique, quand on le fond avec elle; traité de même par les carbonates alcalins fixes, il en dégage l'acide carbonique avec effervescence, et se combine avec leurs bases. Le bisulfate potassique le dissout également, quand on le fond avec lui. Lorsqu'on traite par l'eau la masse qui résulte de la fusion de l'acide tantalique avec le bisulfate potassique, l'acide reste à l'état d'hydrate, qui ne se dissout point.

L'hydrate d'acide tantalique est une poudre d'un blanc de lait, insoluble dans l'eau, mais qui rougit le papier de tournesol sur lequel on l'étale, après l'avoir humectée. Il se dissout en très-petite quantité dans l'*acide sulfurique* concentré; mais l'eau le précipite de cette dissolution. L'*acide silicifluorhydrique* le dissout totalement; mais tous les autres acides n'en dissolvent que de très-petites quantités. Il se dissout en assez grande proportion dans une dissolution de *bioxalate potassique* avec laquelle on le fait bouillir, et donne une liqueur incolore. Les alcalis précipitent l'acide tantalique de cette dissolution, qui donne un précipité jaune par la dissolution du *cyanure ferroso-potassique*, et un précipité jaune orangé par l'*infusion de noix de galle*. Alors même qu'on verse de l'infusion de noix de galle sur l'hydrate d'acide tantalique, celui-ci prend une couleur orangée, et la liqueur surnageante devient jaune.

L'hydrate de l'acide tantalique est soluble dans une dissolution de *potasse*. C'est pourquoi, lorsqu'on fond avec de la potasse caustique, dans un creuset en argent, de l'acide tantalique qui a été rougi au feu, la masse fondue se dissout dans l'eau. L'acide tantalique est précipité de cette dissolution par l'acide chlorhydrique et par d'autres acides, dont un excès ne le redissout point. Mais quand on l'a fait fondre avec des carbonates alcalins fixes, le tantalate potassique qui résulte de cette opération ne se dissout point dans l'eau, parce qu'il est insoluble dans le carbonate

alcalin en excès; mais une fois qu'on a enlevé cet excès de carbonate par le moyen de l'eau froide, le tantalate potassique peut être dissous dans l'eau bouillante. Il suffit déjà de l'acide carbonique de l'air pour précipiter l'acide tantalique de cette dissolution.

Le *sulfhydrate ammonique* n'exerce aucune action sur l'hydrate de l'acide tantalique. Quand on ajoute du sulfhydrate ammonique à la dissolution de l'acide tantalique dans le bioxalate potassique, l'acide est précipité par l'ammoniaque, tandis que du gaz sulfide hydrique se dégage.

Au *chalumeau*, l'acide tantalique est dissous par le sel de phosphore en un verre limpide, ce qui le distingue de l'acide silicique. Il se dissout dans le borax, et produit un verre limpide, incolore, mais qui devient d'un blanc laiteux, soit à l'instant même où il se refroidit, soit lorsqu'après qu'il s'est refroidi on le fait de nouveau chauffer très-doucement. Ce caractère le distingue également de l'acide silicique. L'acide tantalique se combine avec la soude, en produisant une effervescence; mais il n'est point réduit par elle sur le charbon.

L'acide tantalique diffère d'un grand nombre de substances parce que, après avoir été rougi au feu, il est insoluble dans tous les dissolvants; mais ce qui le distingue le mieux de toutes les substances, c'est qu'il se dissout dans l'eau après avoir été fondu avec de la potasse pure, et que l'acide chlorhydrique produit dans cette dissolution alcaline un précipité blanc laiteux d'oxyde tantalique, qui ne se redissout point dans un excès d'acide chlorhydrique. Il diffère encore de l'acide silicique par la manière dont il se comporte au chalumeau.

12. ACIDE TITANIQUE, $\ddot{T}i$.

L'acide titanique pur forme une poudre blanche, quand on l'a préparé en faisant rougir l'acide titanique aqueux qui a été précipité par l'ébullition de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique. Mais lorsqu'on l'a précipité de sa dissolution par le moyen d'un alcali, et qu'ensuite on l'a fait rougir, il forme des grumeaux cohérents, d'une faible couleur brunâtre claire, qui ont beaucoup

d'éclat. L'acide titanique est quelquefois coloré en rougeâtre; mais alors il contient une faible trace d'oxyde ferrique. Lorsqu'on le chauffe, il prend une teinte jaune citrine; mais il perd cette teinte en se refroidissant, et redevient blanc.

L'acide titanique rougi au feu est insoluble dans tous les acides, excepté l'acide sulfurique concentré, qui le dissout avec le secours de la chaleur. Lorsqu'on le fait rougir avec des alcalis fixes, purs ou carbonatés, il se combine avec eux, et dégage des carbonates l'acide carbonique, avec effervescence. La combinaison fondue est cristalline. L'eau par laquelle on la traite entraîne l'alcali en excès, et laisse du surtitanate alcalin. Celui-ci se dissout dans l'acide chlorhydrique avec lequel on le fait digérer à une chaleur extrêmement douce. Mais si l'on fait bouillir pendant long-temps cette dissolution acide, après l'avoir étendue d'eau, la plus grande partie de l'acide titanique se sépare, sous la forme d'un précipité blanc et pesant. Quand on recueille ce précipité sur un filtre, la liqueur passe claire à travers le papier, tant qu'elle continue à être acide; mais si on lave l'acide titanique avec de l'eau pure, celle-ci traverse laiteuse le papier même le plus épais, et entraîne mécaniquement avec elle tout l'acide, dont il finit par ne plus rien rester du tout sur le filtre, quand on prolonge assez le lavage. L'acide titanique qui se précipite, par l'ébullition, des dissolutions des titanates alcalins dans l'acide chlorhydrique, n'est que peu soluble dans les acides; si, au contraire, on a eu recours à l'ammoniaque pour le précipiter, on parvient sans peine à le filtrer, et il se redissout complètement dans les acides, même après avoir été lavé avec de l'eau froide; cependant, lorsqu'on l'a lavé avec de l'eau chaude, il n'est pas complètement soluble dans les acides.

De volumineux précipités blancs d'hydrate de potasse sont produits dans la dissolution chlorhydrique des titanates alcalins par les dissolutions de *potasse*, d'*ammoniaque*, de *carbonate potassique*, de *bicarbonate potassique* et de *carbonate ammoniacal*. Ces précipités ne sont point solubles dans un excès du réactif, mais l'acide titanique qui les constitue se redissout complètement dans un excès d'acide chlorhydrique et de beaucoup d'autres acides; une dissolution d'acide sulfureux ne le dissout pas complètement lorsqu'on n'a pas eu soin de le laver avec de l'eau chaude, et d'éviter, autant

que possible, toute chaleur pendant la précipitation. Les carbonates alcalins dissolvent une petite quantité d'acide titanique, mais si faible, qu'on ne doit point en tenir compte dans des analyses qualitatives.

Lorsque la dissolution des titanates alcalins dans l'acide chlorhydrique ne contient pas trop d'acide libre, lorsque, par exemple, elle a été préparée de manière qu'une partie du titanate traité par l'acide chlorhydrique soit restée sans se dissoudre et ait été séparée, par la filtration, de la dissolution étendue d'eau, on voit paraître des précipités blancs en ajoutant à cette dernière de l'*acide sulfurique* étendu, de l'*acide arsenique*, de l'*acide phosphorique*, de l'*acide tartrique*, mais surtout de l'*acide oxalique*. Ces précipités consistent en des combinaisons d'acide titanique avec l'acide employé; tous sont complètement redissous par un excès de l'acide dont on s'est servi, comme aussi par l'acide chlorhydrique; cependant le précipité d'oxalate d'acide titanique exige une assez grande quantité de ce dernier acide pour se dissoudre. D'autres acides, tels que les acides nitrique, acétique et succinique, ne produisent pas de précipités dans les dissolutions des titanates alcalins par l'acide chlorhydrique.

Quand une dissolution de titanate alcalin dans l'acide chlorhydrique contient le moins possible de ce dernier, l'*infusion de noix de galle* y fait naître un précipité rouge-orangé de tannate d'acide titanique. Si l'on verse de l'infusion de noix de galle sur de l'acide titanique qui ait été précipité de sa dissolution par l'ébullition, il se colore en rouge-orangé ou en brun-jaune.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité vert foncé sale, de cyanure ferroso-titanique, dans les dissolutions acides de l'acide titanique.

Le *sulfide hydrique* dissous dans l'eau ou gazeux ne produit pas de précipité dans les dissolutions acides des titanates alcalins.

Lorsqu'on verse du *sulfhydrate ammonique* en excès dans les dissolutions acides des titanates alcalins, il se forme un précipité blanc d'acide titanique, tandis que du gaz sulfide hydrique se dégage. Cependant si la dissolution contient des traces, même très-faibles, d'oxyde ferrique, le précipité a une couleurr grise ou noire.

Lorsqu'on plonge une baguette de *zinc métallique* dans la disso-

lution du titanate alcalin par l'acide chlorhydrique, la liqueur prend une teinte bleue, et reste d'abord limpide, tandis que l'acide libre dégage du gaz hydrogène; mais, au bout de quelque temps, il se forme un précipité bleu, qui peu à peu devient blanc. Si l'on enlève le zinc tandis que la liqueur bleue est encore claire, et qu'ensuite on verse dans celle-ci un excès d'une dissolution de potasse ou d'ammoniaque, il se produit un précipité bleu, qui peu à peu acquiert une couleur blanche, pendant que du gaz hydrogène se dégage. Quand l'acide titanique a été précipité par l'ébullition de sa dissolution, et qu'on met un morceau de zinc dans le précipité, celui-ci prend une couleur bleue, qui part du zinc. Lorsqu'une dissolution ne contient qu'une petite quantité d'acide titanique, elle ne devient pas bleue par le zinc. Le fer et l'étain métalliques se comportent de même que le zinc.

Les combinaisons de l'acide titanique avec les bases paraissent toutes, autant qu'on les connaît, être solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, du moins lorsqu'elles ont été extrêmement divisées par la lévigation, et même après avoir subi l'action de la chaleur rouge. La chaleur rend la dissolution plus rapide; mais il faut qu'elle soit très-modérée, sans quoi l'acide titanique dissous pourrait bien se précipiter, et alors il ne serait plus soluble dans l'acide chlorhydrique.

On est souvent exposé, quand on exécute des analyses chimiques, à méconnaître, dans beaucoup de titanates, la présence de l'acide titanique, et parfois aussi celle des bases qui sont combinées avec lui. On découvre la présence des bases dans ses combinaisons avec les alcalis et les terres alcalines, en les allant chercher dans la liqueur que la filtration sépare du précipité d'acide titanique qui se produit quand on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution de ces combinaisons dans l'acide chlorhydrique. Mais lorsque l'acide titanique est combiné avec des bases que les alcalis précipitent également de la dissolution dans l'acide chlorhydrique, on a souvent de la peine à séparer l'acide titanique de ces bases, de manière même seulement à pouvoir reconnaître sa nature avec certitude. Quand ces bases sont susceptibles d'être précipitées à l'état de sulfures métalliques par le gaz sulfide hydrique introduit dans leurs dissolutions acides, on emploie ce moyen

pour les séparer de l'acide titanique, dont ensuite la présence est facile à reconnaître dans la liqueur filtrée. Si, au contraire, les bases ne peuvent être précipitées, à l'état de sulfures métalliques, que de dissolutions neutres ou alcalines dans lesqu'elles on verse du sulfydrate ammonique (ce qui est le cas, par exemple, des oxydes ferreux et ferrique, avec lesquels l'acide titanique se rencontre très-fréquemment dans la nature), il convient souvent alors dans les analyses qualitatives d'avoir recours à l'ébullition pour précipiter, de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique, l'acide titanique qu'on soumet ensuite à un examen ultérieur ; mais lorsque la combinaison ne contient que de très-petites quantités d'acide titanique, celui-ci n'est plus précipité par l'ébullition. On est alors obligé, après avoir dissous la combinaison dans l'acide chlorhydrique, d'ajouter à la liqueur la dissolution d'une substance organique non volatile, qui fait perdre, tant à l'acide titanique qu'à la plupart des bases, comme on a pu le voir précédemment, la propriété d'être précipité par les alcalis. Ce qui convient le mieux dans ce cas, c'est une solution d'acide tartrique. Après avoir versé cet acide dans la liqueur, on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, qui n'en précipite plus rien alors ; après quoi on ajoute du sulfhydrate ammonique à cette dissolution ammoniacale, pour précipiter l'oxyde métallique à l'état de sulfure métallique. La présence de l'acide titanique dans la liqueur séparée du précipité au moyen de la filtration ne peut être reconnue qu'autant qu'on évopore la dissolution à siccité, et qu'on fait rougir le résidu, au contact de l'air, jusqu'à ce que les sels ammoniques soient chassés et tout le carbone de l'acide tartrique brûlé : l'acide titanique reste alors. Le mieux, quand on a obtenu une grande quantité de la masse sèche est d'exécuter la combustion dans une petite capsule en platine, qu'on place dans le moufle d'un petit fourneau d'essai. Lorsque la quantité dont on dispose est moins considérable, on peut opérer dans un creuset de platine.

Mais lorsque la base avec laquelle l'acide titanique se trouve combiné n'est point susceptible d'être convertie par le sulfhydrate ammonique en un sulfure métallique insoluble, on rencontre souvent, même dans les analyses purement qualitatives, les plus grandes difficultés à dégager l'acide titanique de ses combinaisons,

d'autant plus que son union avec quelques bases lui communique parfois certaines propriétés dont il n'est point doué en d'autres circonstances. Ce cas a lieu principalement pour la combinaison d'acide titanique et de zircone qui se trouve dans la nature. Lorsqu'après avoir dissous cette combinaison dans de l'acide sulfurique, et avoir ensuite étendu d'eau la dissolution, on la fait chauffer jusqu'à ce qu'elle entre en ébullition, il se précipite peu ou presque point d'acide titanique, quoique cependant l'ébullition précipite complètement cet acide de sa dissolution étendue dans l'acide sulfurique, lorsqu'il s'y trouve seul. Une dissolution de cyanure ferroso-potassique ne produit pas non plus de précipité dans celle des deux substances. La zircone ne peut même point être précipitée, exempte d'acide titanique, de cette dissolution, par une solution de sulfate potassique, car ce dernier réactif précipite aussi une dissolution d'acide titanique pur; pour obtenir la zircone pure, il faut que la liqueur ne contienne pas trop d'acide libre. La seule méthode dont on puisse se servir, dans une expérience qualitative, pour séparer ces deux corps l'un de l'autre, et les examiner chacun à part, est celle de Berzelius. Elle consiste à précipiter les deux corps de la dissolution par le moyen de l'ammoniaque, à faire rougir le résidu, et à le fondre avec du bisulfate potassique, dans un creuset en platine. On fait alors digérer la masse fondue avec de l'eau, et l'on traite par l'acide chlorhydrique concentré la combinaison d'acide titanique et de zircone que l'eau a refusé de dissoudre; l'acide chlorhydrique ne s'empare que de la zircone, dont on peut reconnaître la présence dans la dissolution, et l'acide titanique reste indissous.

Quand l'acide titanique est combiné avec d'autres bases qui sont solubles dans une dissolution de potasse, par exemple avec de l'alumine et de la glucine, on doit chercher à l'en séparer par ce moyen; mais si les bases sont insolubles dans une dissolution de potasse, il faut essayer d'en séparer l'acide titanique par l'ébullition.

Lorsqu'on rencontre ensemble l'acide titanique et l'acide silicique, en combinaison avec des bases, il faut réduire la substance en une poudre très-fine, et faire digérer celle-ci avec de l'acide chlorhydrique, dans un vase clos. L'acide titanique se dissout

combiné avec la base, et l'acide silicique reste indissous. La digestion doit s'opérer à froid, ou seulement à une chaleur assez douce pour ne pas séparer l'acide titanique dissous dans l'acide chlorhydrique; car, une fois que cet acide s'est séparé, il n'y a plus moyen, comme je l'ai dit, de le redissoudre, quelque excès qu'on ajoute d'acide chlorhydrique. On sépare l'acide silicique par la filtration, on le lave avec de l'eau froide, et l'on peut ensuite le reconnaître pour tel. Quant à l'acide titanique dissous, on le sépare des bases.

Au chalumeau, l'acide titanique et ses combinaisons avec des bases qui ne colorent point les flux se reconnaissent à ce que, dissoutes dans du sel de phosphore, elles communiquent au verre avec lequel on les laisse long-temps exposées à l'action de la flamme intérieure une couleur bleue, ou plutôt violette, qui ne devient bien prononcée qu'après le refroidissement complet. Certains titanates exigent une insufflation prolongée avec la flamme intérieure, pour que le globule acquière une teinte bleue après s'être refroidi. L'addition d'un peu d'étain hâte la manifestation de cette couleur bleue. La teinte bleue disparaît dans la flamme extérieure. Si l'acide titanique contient du fer, le globule chauffé dans la flamme intérieure prend une couleur rouge-de-sang après le refroidissement. L'acide titanique, traité avec du borax, à la flamme extérieure, produit un verre incolore, qui devient d'un blanc laiteux quand on recommence à le chauffer. Exposé à la flamme intérieure, ce verre prend un teinte jaune, et quand on prolonge l'insufflation, il en acquiert, après le refroidissement, une violette, ou même, si l'acide titanique est plus abondant, une bleue-noirâtre foncée: lorsqu'on chauffe de nouveau ce verre, il devient bleu clair et semblable à un émail. Plusieurs titanates, comme le sphène, ne donnent point de verre bleu quand on les traite avec du borax à la flamme intérieure, mais ils en donnent avec le sel de phosphore. Avec la soude, l'acide titanique fond sur le charbon, en faisant effervescence, et produit un verre jaune, qui devient gris-blanc et opaque par le refroidissement.

La propriété qu'a l'acide titanique de ne donner une couleur bleue ou violette, avec le sel de phosphore, que dans la flamme intérieure, ne permet pas qu'on le confonde avec les oxydes du manganèse et du cobalt, puisque les premiers ne colorent le sel de

phosphore en bleu ou en violet que dans la flamme extérieure, et que l'oxyde cobaltique lui fait prendre cette teinte tant dans la flamme extérieure que dans la flamme intérieure.

L'acide titanique se distingue très-bien d'autres substances parce que l'ébullition le précipite de ses dissolutions acides, et le rend presque insoluble dans l'acide chlorhydrique, parce que le zinc lui fait prendre une couleur bleue, soit dans ses dissolutions, soit lorsqu'il est à l'état de précipité, et surtout par la manière dont il se comporte au chalumeau. Ces caractères permettent, au moins la plupart du temps, de le reconnaître dans des combinaisons dont d'autres principes constituans sont plus difficiles à découvrir.

La présence de *substances organiques* non volatiles, principalement de l'acide tartrique, s'oppose complètement à ce que l'acide titanique soit précipité par les alcalis des dissolutions de ses combinaisons dans l'acide chlorhydrique. L'ébullition ne peut point non plus le précipiter de ces dissolutions, qu'elles soient acides, ou qu'elles contiennent un excès d'alcali. Lorsqu'à une dissolution d'acide titanique dans l'acide chlorhydrique on ajoute d'abord de l'acide tartrique, puis de l'ammoniaque en excès, l'infusion d noix de galle produit, dans la liqueur, un précipité non pas orangé, mais vert foncé sale, qui n'est complètement déposé qu'au bout d'un très-long espace de temp.

13. ACIDES DE L'ANTIMOINE.

1° ACIDE ANTIMONIQUE, $\dddot{Sb}$.

L'acide antimonique pur est jaune; à l'état d'hydrate, il a une couleur blanche. Lorsqu'on le chauffe jusqu'à le faire rougir, il perd une partie de son oxygène, se convertit en acide antimonieux, et devient blanc. Aussi, quand on chauffe son hydrate, acquiert-il d'abord une couleur jaune, parce qu'il abandonne de l'eau; mais, à une chaleur plus forte, il redevient blanc, en perdant de l'oxygène. De là vient que lorsqu'on fait rougir l'acide antimonique dans un petit tube de verre soudé à l'un de ses bouts, et dont l'extrémité ouverte a été tirée en une longue pointe, une allumette en ignition, qu'on présente à l'orifice, prend feu d'elle-même, et continue à

brûler avec une flamme vive. L'acide antimonique ne peut être converti complètement en acide antimonieux dans une petite cornue de verre; aussi, après avoir été calciné de cette manière, laisse-t-il apercevoir à son centre des parties encore jaunâtres, qui disparaissent quand on le fait rougir dans un creuset en platine.

L'hydrate d'acide antimonique est insoluble dans l'eau; mais il se dissout, bien que difficilement, dans l'acide chlorhydrique concentré, avec le secours de la chaleur. La dissolution se trouble quand on y verse de l'eau; si on la mêle avec une grande quantité d'eau à la fois, elle se trouble peu dans le premier moment, mais, au bout de quelque temps, elle fournit un précipité blanc aussi abondant que si l'on y avait ajouté l'eau peu à peu. L'acide antimonique et son hydrate sont insolubles dans l'acide nitrique.

L'acide antimonique qu'on fait fondre avec des carbonates alcalins fixes en dégage l'acide carbonique.

Non seulement l'hydrate d'acide antimonique, mais même l'acide antimonique sec, rougissent fortement le papier de tournesol bleu et humide.

L'acide antimonique forme, avec toutes les bases, des sels qui sont, les uns insolubles, les autres peu solubles. Ses combinaisons, même avec les alcalis, sont du nombre de celles qui ne jouissent pas d'une grande solubilité. Lorsqu'on verse une dissolution de *carbonate potassique* sur de l'hydrate d'acide antimonique, la potasse s'unit bien à l'acide, mais la combinaison qui résulte de là ne se dissout pas tout entière, même quand on ajoute beaucoup d'alcali et beaucoup d'eau. La même chose arrive lorsqu'on emploie une dissolution de *potasse* pure. Les dissolutions de potasse, d'ammoniaque, de carbonate potassique et surtout de bicarbonate potassique, produisent aussi, dans celles de l'acide antimonique par l'acide chlorhydrique, des précipités blancs, dont une grande partie, mais non la totalité, se dissout dans un excès du réactif. Un excès d'une dissolution de potasse pure est le moyen à l'aide duquel on parvient le mieux à redissoudre complètement le précipité qui s'est formé. La dissolution de l'acide antimonique dans la potasse peut être étendue d'eau sans qu'elle se trouble. L'acide chlorhydrique étendu, et presque tous les autres acides, même un

courant de gaz acide carbonique, en précipitent l'acide antimonique, à l'état d'hydrate.

Lorsqu'on fait fondre de l'acide antimonique avec de la potasse pure ou du carbonate potassique, et qu'ensuite on traite la masse fondue par l'eau, une partie de la combinaison de l'acide antimonique avec la potasse reste sans se dissoudre, tandis qu'une autre portion se dissout. Cette dissolution se comporte avec les acides de même qu'une dissolution d'hydrate d'acide antimonique dans la potasse. Suivant Berzelius, la portion dissoute dans l'eau est du sous-antimoniate potassique, pendant que celle qui refuse de se dissoudre est du surantimoniate potassique. La combinaison que les acides étendus précipitent d'une dissolution d'acide antimonique dans la potasse est également du surantimoniate potassique. Quand on fait détoner de l'antimoine ou du sulfure antimonique avec un excès de nitrate potassique, et qu'on traite le résidu par l'eau, les mêmes combinaisons se forment.

La plupart des combinaisons de l'acide antimonique avec des bases sont décomposées par l'acide nitrique. Celui-ci dissout la base, et laisse l'acide antimonique. Mais quand les antimoniates ont été rougis, opération qui s'accompagne souvent d'un dégagement de lumière, ils ne sont plus, la plupart du temps, décomposés par les acides.

Ce qu'il y a de plus caractéristique pour l'acide antimonique, c'est que le *sulfide hydrique*, liquide ou gazeux, produit dans sa dissolution par l'acide chlorhydrique un précipité jaune-orangé, que sa nuance très-jaunâtre distingue de celui qui est déterminé par le gaz sulfide hydrique dans les dissolutions acides d'oxyde antimonique. Le *sulfhydrate ammonique* dissout aisément ce précipité. On le voit renaître en ajoutant un acide étendu; mais alors il a une couleur plus pâle qu'auparavant, et souvent il paraît tout jaune, lorsqu'en même temps que lui s'est précipité beaucoup de soufre provenant de la décomposition du sulfhydrate ammonique.

Une baguette de *zinc métallique*, plongée dans la dissolution de l'acide antimonique par l'acide chlorhydrique, précipite l'antimoine, mais incomplètement, sous la forme d'une poudre noire.

Au *chalumeau*, l'acide antimonique se comporte comme l'acide

antimonieux, dans lequel il se transforme par la première action de la chaleur.

Le précipité jaune orangé que le gaz sulfide hydrique produit dans les dissolutions acides de l'acide antimonique, fait aisément reconnaître ce dernier, et ne permet pas de le confondre avec aucune substance, si ce n'est avec d'autres degrés d'oxydation de l'antimoine. J'indiquerai plus loin, en traitant de l'acide antimonieux, comment on peut le distinguer de ces d rniers.

Les *substances organiques* non volatiles, principalement l'acide tartrique, s'opposent à ce que la dissolution de l'acide antimonique dans l'acide chlorhydrique soit précipitée par l'eau, ainsi que par les alcalis purs et les carbonates alcalins. Mais leur présence n'empêche pas le gaz sulfide hydrique de faire naître un précipité jaune-orangé.

2° Acide antimonieux, $\dddot{S}b$.

L'acide antimonieux est blanc. Il prend bien une faible couleur jaune quand on le chauffe; mais la teinte jaune disparaît par le refroidissement, et la masse redevient blanche. On peut le faire rougir, tant dans des vaisseaux clos qu'au contact de l'air, sans qu'il éprouve la fusion ou subisse aucun changement, et sans qu'il se volatilise. L'hydrate d'acide antimonieux est également blanc.

L'acide antimonieux et son hydrate sont insolubles dans l'eau. Ils se dissolvent, mais difficilement, dans l'acide chlorhydrique, avec le secours de la chaleur. La dissolution se trouble, comme celle de l'acide antimonique dans l'acide chlorhydrique, lorsqu'on y ajoute de l'eau. L'acide antimonieux est insoluble dans l'acide nitrique.

Par la voie sèche, l'acide antimonieux chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins fixes, quand on le fond avec ces sels.

L'acide antimonieux calciné et son hydrate rougissent le papier de tournesol bleu, quand, après les avoir étalés dessus, on les humecte avec de l'eau.

L'acide antimonieux forme avec les bases des combinaisons qui ont beaucoup de ressemblance avec celles auxquelles l'acide

antimonique donne naissance. Aussi la dissolution de cet acide dans l'acide chlorhydrique se comporte-t-elle avec les dissolutions des *alcalis purs* et des *carbonates alcalins*, de même que celle de l'acide antimonique dans l'acide chlorhydrique. Les antimonites sont décomposés, comme les antimoniates, par l'acide nitrique, qui dissout la base, et laisse l'acide antimonieux. Cependant lorsque ces sels ont été rougis au feu, opération qui s'accompagne très-souvent d'un dégagement de lumière semblable à celui qu'on observe pendant la calcination des antimoniates, ils ne sont plus susceptibles d'être décomposés par l'acide nitrique. Les antimonites alcalins ne produisent pas ce phénomène d'ignition quand on les fait rougir; aussi sont-ils décomposables par les acides, même après avoir subi la calcination.

La dissolution de *sulfide hydrique* ou un courant de ce gaz détermine, dans celle de l'acide antimonieux par l'acide chlorhydrique, un précipité de même couleur que celui auquel le gaz sulfide hydrique donne lieu dans une dissolution d'acide antimonique par l'acide chlorhydrique.

Le *sulfhydrate ammonique* se comporte avec l'acide antimonieux de la même manière qu'avec l'acide antimonique.

La réaction du *zinc* métallique est aussi la même.

Quand on chauffe de l'acide antimonieux à la flamme intérieure du *chalumeau*, sur du charbon, celui-ci se recouvre d'une fumée blanche; mais on ne voit alors paraître d'antimoine métallique que lorsqu'on a mêlé l'acide antimonieux avec de la soude.

Le précipité jaune orangé que le gaz sulfide hydrique produit dans les dissolutions acides de l'acide antimonieux, le distingue de toutes les autres substances, l'oxyde et l'acide antimoniques exceptés. A l'état de pureté, l'acide antimonieux diffère de l'oxyde antimonique, non-seulement par sa solubilité moindre dans l'acide chlorhydrique, mais encore, et surtout, parce que, quand on le fait chauffer, il ne fond ni ne se volatilise. Il se distingue de l'acide antimonique par sa couleur blanche, et parce qu'il ne donne pas de gaz oxygène quand on le fait rougir dans une petite cornue.

Les antimonites sont plus difficiles à distinguer des antimoniates. Il faut les décomposer par l'acide chlorhydrique, ou, à froid, par l'acide nitrique, opération pendant laquelle la base se dissout

ordinairement dans l'acide; on examine alors si l'acide qui reste, et que l'on commence par faire sécher, donne ou non du gaz oxygène quand on le fait rougir dans une petite cornue. Cependant, lorsque les antimonites ont été rougis au feu, de manière qu'ils ne se laissent plus décomposer par les acides, il est encore plus difficile de savoir s'ils contiennent de l'acide antimonieux ou de l'acide antimonique. Il faut alors les faire fondre, dans un creuset d'argent, avec un excès d'hydrate potassique, traiter la masse fondue par l'eau, et après la décomposition opérée, par un acide, du sel potassique dissous, rechercher si cet acide a précipité de l'acide antimonieux ou de l'acide antimonique.

Les *substances organiques* non volatiles, particulièrement l'acide tartrique, s'opposent à ce que l'eau ou les alcalis précipitent l'acide antimonieux de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique, absolument comme elles font à l'égard de la dissolution de l'acide antimonique dans cet acide. Mais elles n'empêchent pas le gaz sulfide hydrique de produire le précipité jaune-orangé. Lorsqu'on mêle une dissolution d'acide tartrique avec une dissolution tant d'acide antimonieux que d'acide antimonique dans l'acide chlorhydrique, et qu'on évapore le mélange, on obtient, par le refroidissement, une gelée, et point de cristaux d'émétique, comme il s'en produit lorsqu'après avoir dissous dans l'acide chlorhydrique une quantité même très-faible d'oxyde antimonique ou d'un corps contenant de l'oxyde antimonique, on mêle la liqueur avec une dissolution d'acide tartrique, et l'on évapore le tout à une douce chaleur. A ce caractère on distingue aisément l'oxyde antimonique des acides antimonieux et antimonique.

[Les combinaisons de l'antimoine solubles dans l'eau ou dans les acides donnent toutes naissance à un gaz, l'hydrogène antimonié, quand elles sont mises en contact avec l'hydrogène pris à l'état naissant. Ce gaz est décomposable par la chaleur, et il fournit, par une combustion imparfaite à l'air, de l'antimoine métallique très-divisé. En traitant des caractères de l'hydrogène arsenié avec lequel on peut, à moins d'un examen attentif, confondre l'hydrogène antimonié, nous indiquerons les propriétés distinctives de ce dernier gaz. (E. P.)]

14. ACIDE MOLYBDIQUE, $\dot{M}o$.

L'acide molybdique forme ou une masse blanche, ou des cristaux aciculaires ayant le brillant de la soie. Chauffé dans des vaisseaux clos, il entre en fusion, et se résout en un liquide jaune, qui, après le refroidissement, est d'un jaune pâle et cristallin. Lorsqu'on le chauffe à l'air libre, il fume, et il se sublime à une température même peu élevée : l'acide sublimé forme de longs cristaux brillans, ou aussi des paillettes.

L'acide molybdique est soluble en très-petite quantité dans l'eau. La dissolution rougit faiblement le papier de tournesol. Lorsqu'on met l'acide sur du papier de tournesol bleu, et qu'ensuite on l'humecte, le papier rougit beaucoup.

L'acide molybdique est très-soluble dans les dissolutions des *alcalis purs* et des *carbonates alcalins;* il dégage l'acide carbonique de ces derniers avec effervescence. Cependant il ne produit de sels solubles qu'avec les alcalis. Ses combinaisons avec les terres et les oxydes métalliques proprement dits sont peu solubles ou insolubles; aussi les dissolutions neutres des sels terreux et métalliques déterminent-elles des précipités dans celles des molybdates alcalins. Cet effet a lieu même dans les dissolutions des surmolybdates alcalins, où une dissolution de *nitrate plombique* fait naître un précipité blanc, et une dissolution de *nitrate mercureux* produit sur-le-champ un précipité jaunâtre, qui ne se dissolvent point même dans une grande quantité d'eau, mais qui sont solubles dans de l'acide nitrique ajouté en proportion suffisante. Une dissolution neutre d'un *sel ferrique* produit dans ces dissolutions un précipité jaunâtre, qui se redissout dans beaucoup d'eau. Une dissolution de *nitrate argentique* en produit un blanc, soluble aussi dans beaucoup d'eau, mais plus soluble encore dans l'acide nitrique ou dans l'ammoniaque. Les précipités que les dissolutions de *chlorure barytique* et de *chlorure calcique* déterminent dans celles des surmolybdates alcalins sont blancs; mais ils se dissolvent dans une grande quantité d'eau, surtout celui qui résulte du chlorure calcique. Cependant, si l'on verse un peu d'ammoniaque dans ces dissolutions, pour saturer

l'acide libre, on voit apparaître un trouble et un précipité qui ne se dissout plus quand on ajoute de l'eau. Ces précipités sont solubles dans une suffisante quantité d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique.

L'*acide chlorhydrique* et l'*acide nitrique* déterminent dans les dissolutions des molybdates alcalins, quand elles ne sont pas trop étendues, des précipités blancs, qui se dissolvent dans un excès d'acide et même dans une grande quantité d'eau. Par conséquent, lorsque la dissolution du molybdate alcalin est fort étendue, les acides qui viennent d'être indiqués n'y produisent pas de précipité. L'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide acétique, et l'acide sulfurique, ne déterminent pas de précipité, même dans les dissolutions assez concentrées des molybdates alcalins ; souvent alors l'acide chlorhydrique produit encore, dans ces dissolutions, un précipité qui se redissout dans un excès d'acide oxalique et d'acide tartrique.

L'acide molybdique lui-même est aisément dissous par les acides ; mais il ne possède en général cette propriété que quand il n'a pas été chauffé jusqu'au point d'entrer en fusion. Après avoir subi la calcination, il est insoluble dans la plupart des acides. Mais le surtartrate potassique dissout l'acide molybdique fondu, quand on le fait bouillir avec lui dans de l'eau.

Lorsqu'on mêle une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* avec les dissolutions de l'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique, ou avec les dissolutions aqueuses des molybdates, auxquelles on a ajouté un acide libre, et de préférence à tout autre de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité rouge-brun, qui est soluble dans l'ammoniaque, avec laquelle il produit un liquide de teinte claire. Les dissolutions de *cyanure ferrico-potassique* en déterminent également un rouge-brun, qui a une teinte un peu plus claire, et qui donne aussi un liquide de couleur claire en se dissolvant dans l'ammoniaque.

La dissolution aqueuse du *sulfide hydrique*, versée dans celle de l'acide molybdique et dans celles des molybdates auxquelles on a ajouté de l'acide chlorhydrique, y produit, quand on la met en excès, un précipité brun de sulfure de molybdène, que surnage un liquide vert. Si l'acide molybdique était en très-petite quan-

tité, on n'obtient, par un excès de dissolution aqueuse de sulfide hydrique, qu'une liqueur verte, dans laquelle cependant un précipité brun se forme par l'effet du repos, et plus rapidement par le secours de la chaleur, ce qui arrive aussi à la dissolution contenant beaucoup d'acide molybdique. Un courant de gaz *sulfide hydrique* agit de la même manière, quand on le fait passer à travers la liqueur pendant un laps de temps assez long pour l'en saturer parfaitement. Cependant il est très-difficile de précipiter tout le molybdène à l'état de sulfure brun, de manière que la liqueur filtrée soit parfaitement incolore. Ordinairement elle est faiblement coloré en verdâtre ou en bleuâtre, ou contient encore de petites traces de molybdène. Lorsqu'au contraire on n'ajoute à une dissolution d'acide molybdique ou d'un molybdate alcalin qu'une très-petite quantité de dissolution aqueuse de sulfide hydrique, en sorte que l'odeur de ce dernier ne se fasse pas sentir, on obtient une liqueur bleue : avec une plus grande quantité de sulfide hydrique dissous dans l'eau, on à une liqueur bleue et un précipité brun : ce n'est qu'avec un excès de dissolution de sulfide hydrique qu'on voit paraître les phénomènes dont il vient d'être question. Un excès de sulfide hydrique dissous dans l'eau ne détermine pas de précipité dans les surmolybdates alcalins ; la liqueur devient seulement d'un jaune d'or : la précipitation du sulfure molybdique n'a lieu qu'autant qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique.

Le *sulfhydrate ammonique* versé dans les dissolutions des molybdates alcalins, n'y produit d'abord aucun changement; mais, au bout de quelque temps, la liqueur se colore en jaune d'or. Les acides étendus y font naître un précipité brun de sulfure molybdique.

Les molybdates alcalins, rougis avec du chlorure ammonique, donnent de l'oxyde molybdique brun-noir, qui néanmoins peut souvent contenir du molybdène métallique (p. 160).

Une baguette de *zinc* métallique qu'on plonge dans la dissolution de l'acide molybdique par l'acide chlorhydrique, ou dans une dissolution d'un molybdate alcalin à laquelle de l'acide chlorhydrique a été ajouté en excès, réduit l'acide molybdique à l'état d'oxyde molybdeux, qui reste dissous dans l'acide chlorhy-

drique. C'est pourquoi la liqueur se colore en brun-noir foncé par le zinc (p. 158).

La réduction de l'acide molybdique en oxyde molybdeux ne s'effectue cependant pas tout-à-coup; de là vient qu'à la première action du zinc la liqueur bleuit, puis elle verdit, et enfin elle devient d'un brun-noir.

L'*étain* se comporte de même.

Le *chlorure stanneux*, versé dans la dissolution d'un molybdate alcalin, produit sur-le-champ un précipité vert-bleu, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique, et donne ainsi lieu à une liqueur limpide et verte.

Lorsque, après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique à la dissolution d'un molybdate alcalin, on la fait bouillir avec du molybdène, de l'oxyde molybdeux ou de l'oxyde molybdique, on obtient un liquide d'une belle couleur bleue foncée, qui est une dissolution de molybdate molybdique dans l'acide chlorhydrique. Le moyen le plus facile d'obtenir cette liqueur bleue avec la dissolution d'un molybdate alcalin, consiste à verser un excès d'acide chlorhydrique dans cette dernière, à plonger une baguette de zinc ou d'étain dans une petite quantité du liquide, et, après avoir retiré la baguette métallique, à mêler la dissolution, contenant de l'oxyde molybdeux brun-noir foncé, avec la portion non encore réduite de la dissolution du molybdate alcalin. S'il n'y avait point assez d'acide chlorhydrique, indépendamment de la liqueur bleue, on obtient encore un précipité de même couleur. En faisant bouillir la liqueur avec une dissolution de potasse, la couleur bleue disparaît : un précipité brun-noir d'oxyde molybdique se dépose, tandis que l'alcali se combine avec l'acide molybdique.

Au *chalumeau*, l'acide molybdique se compose avec le sel de phosphore et le borax de même que l'oxyde molybdeux (p. 159).

La manière dont les dissolutions de l'acide molybdique se comportent avec l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et le gaz sulfide hydrique, quand elles ont été rendues acides, la liqueur bleue qui se produit par les moyens dont l'énumération vient d'être faite, et les phénomènes qui ont lieu au chalumeau, font reconnaître cet acide dans ses combinaisons solubles, et ne permettent pas qu'on le confonde avec nulle autre substance.

Quant à ses combinaisons avec la plupart des oxydes métalliques, on peut, et faisant dissoudre ces corps dans des acides, saturant la liqueur avec de l'ammoniaque, en versant ensuite du sulfhydrate ammonique, le séparer des oxydes métalliques, qui se trouvent ainsi convertis en sulfures métalliques insolubles. On constate sans peine la présence du molybdène dans la dissolution, en ajoutant à celle-ci un acide étendu, qui précipite du sulfide molybdique : on recueille ce dernier sur un filtre, on le fait sécher, puis on le chauffe au contact de l'air, ce qui brûle le soufre et donne naissance à de l'acide molybdique.

15. ACIDE TUNGSTIQUE, $\ddot{W}$.

L'acide tungstique a une couleur jaunâtre, qui devient d'un jaune citrin foncé par l'action de la chaleur. On l'obtient fréquemment sous la forme d'une poudre verdâtre. Il ne se volatilise pas au feu, et ne se dissout point dans l'eau. Quand, après l'avoir humecté, on le pose sur du papier de tournesol bleu, il ne le rougit pas d'une manière sensible. Les acides ne le dissolvent point.

L'acide tungstique forme avec les alcalis des sels qui sont solubles dans l'eau. Aussi, après avoir été rougi au feu, se dissout-il dans les dissolutions des alcalis purs et des carbonates alcalins; cependant la dissolution ne s'opère qu'avec peine, même avec le secours de la chaleur; du moins a-t-elle lieu beaucoup plus difficilement que celle de l'acide molybdique rougi. Il est difficile de remarquer une effervescence due à un dégagement de gaz acide carbonique, quand on traite l'acide tungstique par les dissolutions de carbonates alcalins.

Beaucoup d'acides produisent des précipités dans les dissolutions des tungstates alcalins. Les *acides chlorhydrique*, *nitrique* et *sulfurique* en font naître qui sont blancs. Les précipités déterminés par l'acide chlorhydrique et par l'acide nitrique acquièrent une teinte jaunâtre quelque temps après s'être déposés, et plus rapidement par l'action de la chaleur; mais celui qui résulte de l'acide sulfurique reste plus long-temps blanc, et devient moins jaune quand on le chauffe. Ces précipités ne se dissolvent point dans un excès de l'acide employé pour les produire, caractère qui les distingue

de ceux auxquels les acides donnent lieu dans les dissolutions des molybdates alcalins. Cependant aucun des trois acides qui viennent d'être mentionnés ne précipite complètement l'acide tungstique. L'*acide phosphorique* produit, dans les dissolutions des tungstates alcalins, un précipité qui est soluble dans un excès du réactif. L'*acide oxalique* n'en détermine point, non plus que quelques acides organiques non volatils, comme les *acides tartrique* et *citritrique; l'acide acétique*, au contraire, en produit un, qni ne se dissout point dans un excès du réactif, et qui ne devient pas jaunâtre avec le temps.

Les combinaisons de l'acide tungstique avec les terres et les oxydes métalliques paraissent être toutes insolubles dans l'eau, à l'exception peut-être du tungstate magnésique. Aussi les dissolutions des sels terreux et métalliques produisent-elles des précipités dans celles des tungstates alcalins. Les dissolutions de *chlorure barytique*, de *chlorure calcique*, de *nitrate plombique* et de *nitrate argentique* y font naître des précipités blancs, qui ne se dissolvent point quand on ajoute beaucoup d'eau. Les combinaisons de l'acide tungstique sont décomposées par l'acide nitrique ou par d'autres acides; la base se dissout, tandis que l'acide tungstique se sépare, mais non en totalité. Plusieurs de ces combinaisons de l'acide tungstique ne sont qu' incomplétement décomposées par les acides. La meilleure manière d'opérer leur complète décomposition, quand la base est insoluble dans les carbonates alcalins, consiste à faire fondre le tungstate avec environ trois parties de carbonate potassique ou sodique, dans un creuset en platine : si ensuite on traite la masse fondue par l'eau, la base reste sans se dissoudre, tandis que le tungstate alcalin qui s'est produit se dissout dans l'eau; il est alors facile de reconnaître l'existence de l'acide tungstique dans la dissolution.

La dissolution du *sulfide hydrique* ne trouble presque point celle des tunsgates alcalins dans quelques acides, entre autres dans l'acide phosphorique.

Le *sulfhydrate ammonique* ne produit d'abord pas de changement dans la dissolution d'un tunsgstate alcalin; mais si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu, il se forme un précipité brunâtre-clair de sulfide tungstique, dont on ne peut bien juger

la couleur que quand le tout est resté pendant quelque temps en repos.

Lorsqu'on sursature la dissolution d'un tungstate alcalin avec un acide, et qu'on plonge une baguette de *zinc métallique*, soit dans le précipité produit par là, sans le séparer de la liqueur, soit dans la dissolution, si l'acide a dissous le précipité, on obtient une belle coloration en bleu, de tungstate tungstique. Le zinc fait naître une plus belle couleur bleue dans la dissolution du tungstate alcalin par l'acide phosphorique en excès, ou dans le précipité déterminé par l'acide acétique, que dans les précipités auxquels les acides sulfurique et chlorhydrique donnent lieu. Une baguette de zinc ne produit point de couleur bleue dans le précipité que la dissolution d'un tungstate alcalin a fourni par l'acide sulfurique. Elle n'en fait point non plus paraître dans les dissolutions des tungstates alcalins par les acides tartrique et citrique, mais elle en détermine un dans les dissolutions de ces sels par l'acide oxalique.

Au *chalumeau*, l'acide tungstique se comporte comme l'oxyde tungstique (p. 162).

La manière dont l'acide tungstique se comporte au chalumeau, et les réactions entre ses combinaisons avec les acides et le zinc, ne permettent de le confondre qu'avec le seul acide titanique; mais il diffère de ce dernier par la solubilité dans l'eau de ses combinaisons avec les alcalis, et par la manière dont les dissolutions se comportent avec les acides.

16. ACIDE VANADIQUE, $\dddot{V}$.

L'acide vanadique obtenu en chauffant le vanadate ammonique à l'air libre forme, d'après Berzelius, une poudre qui, suivant son degré de division, est d'un rouge briqueté ou d'un jaune de rouille, et qui prend toujours une couleur de rouille d'autant plus claire, qu'on la broye davantage. Dès qu'il commence à rougir, il entre en fusion sans se décomposer, si l'on évite de le mettre en contact avec des corps capables de le réduire. En se refroidissant, il forme une masse qui se compose d'une aggrégation de cristaux. Pendant cette cristallisation, tant de calorique est mis en liberté, que la

masse, qui avait déjà cessé d'être rouge, recommence à devenir lumineuse. Elle est très-brillante, offre une couleur rouge tirant sur l'orangé, et jouit d'une translucidité jaune sur les bords minces. Lorsqu'on fond l'acide vanadique avant qu'il soit complètement oxydé, et lorsque par conséquent il contient encore de l'oxyde vanadique, il ne cristallise point, comme je viens de le dire; mais, au moment de sa solidification, il produit des excroissances en forme de choufleurs, et, après le refroidissement, la masse est noire. L'acide présente aussi le même phénomène quand il contient des oxydes métalliques. Une très-faible quantité d'oxyde vanadique n'empêche pas la cristallisation de s'opérer, mais alors la masse figée a une couleur plus foncée et qui tire sur le violet.

L'acide vanadique n'est point volatil. Il est très-peu soluble dans l'eau, ce qui fait aussi que la dissolution n'a point de saveur. Cependant l'acide rougit le papier de tournesol humide sur lequel on le pose. Mêlé en poudre avec de l'eau, il s'y délaie, et y reste en suspension, de manière à produire un lait jaune, qui ne s'éclaircit qu'avec beaucoup de lenteur, comme de l'eau chargée d'argile. Réduit à cet état de division, il a, après sa dessiccation, une belle couleur jaune, absolument de même que l'hydrate ferrique qui s'est formé sous l'eau à la surface du fer métallique. La liqueur produite a une couleur jaune pure, est sans saveur, rougit le papier de tournesol, et, après avoir été évaporée à siccité, ne laisse pas tout-à-fait un millième de son poids d'acide vanadique.

L'acide vanadique est insoluble dans l'alcool pur : il se dissout à un faible degré dans l'alcool aqueux. Par la voie humide, il se réduit aisément en oxyde vanadique, surtout lorsqu'il est uni avec un autre acide. L'acide nitreux même s'oxyde à ses dépens; car lorsqu'on mêle de l'acide nitrique fumant rouge avec une dissolution d'acide vanadique, la liqueur ne tarde pas à devenir bleue. En outre, beaucoup de métaux le réduisent à l'état d'oxyde vanadique, effet que produisent également les acides sulfureux, phosphoreux, oxalique, citrique et tartrique, les oxysels de plusieurs métaux, le sucre, l'alcool, etc.

L'acide vanadique a beaucoup d'analogie avec les acides molybdique et tungstique, sous ce rapport qu'il joue le rôle de base

avec les acides puissants, et qu'au contraire il se comporte envers les bases comme un acide fort.

Les dissolutions de l'acide vanadique dans les acides sont rouges ou d'un jaune citrin, mais quelquefois aussi incolores. Lorsque les acides sont exactement saturés d'acide vanadique, ces dissolutions se troublent par l'ébullition ou l'évaporation, et déposent des précipités d'un brun-rouge, qui sont des sous-sels. Exposées à l'air pendant long-temps, ces dissolutions deviennent souvent vertes peu à peu, ce qui peut fort bien dépendre de l'influence de la poussière voltigeant dans l'air, qui les réduit.

Avec l'*acide chlorhydrique* l'acide vanadique dégage du chlore; aussi ses dissolutions dans cet acide concentré, qui deviennent vertes au bout de quelque temps, dissolvent-elles l'or et le platine. Le chloride vanadique liquide et volatil, qui a une couleur jaune claire, se dissout bien dans l'eau, à laquelle il donne une faible teinte jaunâtre; mais, au bout de quelques jours, la liqueur devient, avec dégagement de chlore, d'abord verte, ensuite bleue.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions de l'acide vanadique par les acides, un précipité vert, floconneux, que les acides ne dissolvent point.

Le *sulfhydrate ammonique* colore les dissolutions de l'acide vanadique en rouge de bière. Si la dissolution était rendue acide par un autre acide, ou si l'on ajoute à la liqueur rouge de bière, soit de l'acide chlorhydrique, soit de l'acide sulfurique étendu, on obtient un précipité brun, de sulfate vanadique, d'une teinte plus claire que celui qui est produit, en pareilles circonstances, dans les oxysels vanadiques. La liqueur acide devient ordinairement bleue pendant cette précipitation. Le précipité brun est soluble dans un excès de sulfhydrate ammonique, de même que dans les dissolutions des alcalis purs et des carbonates alcalins.

Le *gaz sulfide hydrique* produit, dans les dissolutions de l'acide vanadique, un précipité gris-brun, qui est un simple mélange d'hydrate d'oxyde vanadique et de soufre.

L'*infusion de noix de galle* donne, au bout de quelque temps, un précipité bleu-noir, dans les dissolutions neutres de l'acide vanadique par les acides.

Les sels que l'acide vanadique forme avec les bases sont presque

tous solubles dans l'eau. Cependant quelques-uns d'entre eux sont très-peu solubles, sans être tout-à-fait insolubles; tels sont les vanadates barytique et plombique. Les vanadates alcalins sont peu solubles, surtout quand l'eau est alcaline, ou qu'elle tient des sels en dissolution. Le vanadate ammonique, par exemple, est insoluble dans une dissolution de chlorure ammonique. Les vanadates ne sont pas solubles dans l'alcool, pour la plupart.

Les vanadates d'une même base peuvent être obtenus colorés diversement et à plusieurs degrés de saturation. Les survanadates sont toujours d'un rouge orangé: quelques-uns d'entre eux sont seulement jaunes, ce qui néanmoins dépend ordinairement des dimensions des cristaux, parce qu'en général les plus gros de ceux-ci sont rouges. Cependant, parmi les vanadates neutres, il s'en trouve quelques-uns qui sont ou incolores ou d'un jaune très-prononcé. Cette dernière couleur paraît appartenir primitivement aux sels; aussi presque toutes les bases donnent-elles des sels neutres d'un jaune plus ou moins pur avec l'acide vanadique. Mais quelques-unes des plus fortes bases, savoir tous les alcalis, toutes les terres alcalines, les oxydes du zinc, du cadmium, du plomb, et celui aussi de l'argent, donnent en outre des sels incolores, sans qu'il y ait de différence dans la neutralité des sels. Ordinairement le sel jaune se décolore quand on le chauffe: à une certaine température, qui n'atteint point encore à celle de l'eau bouillante, il perd rapidement sa couleur et devient incolore, que ce soit sa dissolution qu'on fasse chauffer ou un liquide au milieu duquel il est plongé. Des sels qui peuvent devenir incolores perdent aussi leur couleur, sans qu'on les chauffe, lorsqu'on les laisse assez longtemps abandonnés à eux-mêmes, surtout quand ils contiennent un excès de base, ce qui est nécessaire pour que les sels jaunes des alcalis se décolorent, quoique cet excès ne soit pas combiné avec le sel, et puisse tout aussi bien consister en carbonate alcalin qu'en alcali pur.

Les vanadates n'ont pas de saveur particulière qui provienne de l'acide. Lorsqu'on les mêle avec un acide, ils deviennent rouges; mais cette couleur disparaît souvent au bout de quelque temps.

De même que les acides molybdique et tungstique, l'acide vanadique forme, avec l'oxyde vanadique, des combinaisons qui sont

solubles dans l'eau, et dont les unes ont une couleur pourpre, les autres sont vertes ou d'un jaune orangé. Ces combinaisons tantôt se produisent par l'oxydation de l'oxyde vanadique à l'air, tantôt résultent de la combinaison immédiate de l'acide avec l'oxyde par la voie sèche ou humide.

Au *chalumeau*, l'acide vanadique se comporte de la manière suivante. Seul, sur du charbon, il entre en fusion, et se réduit au point de contact avec le charbon, dans lequel la portion réduite pénètre et se fixe; mais la plus grande partie reste sur le charbon, ayant alors la couleur et l'éclat du graphite: c'est du sous-oxyde de vanadium. L'acide vanadique se dissout dans le borax et le sel de phosphore, à la flamme extérieure, avec une couleur jaune, qui, dans la flamme intérieure, devient d'un beau vert, comme celle d'un globule qui a été coloré en vert par du chrome. Cependant, lorsque le globule est très-coloré, il paraît brunâtre, tant qu'il est encore chaud, et la belle couleur verte ne se manifeste qu'après le refroidissement. Le meilleur caractère pour distinguer le vanadium du chrome, au chalumeau, consiste en ce que le globule vert du vanadium passe au jaune dans la flamme extérieure, et que, quand la combinaison vanadique est peu abondante, on peut l'obtenir tout-à-fait sans couleur. L'acide vanadique fond avec la soude, et pénètre dans le charbon.

Le vanadium a, dans ses combinaisons, beaucoup d'analogie avec les combinaisons correspondantes du l'urane, de molybdène, du tungstène et surtout du chrome.

C'est avec le chrome qu'il est le plus facile de le confondre. Les combinaisons de ces deux métaux, traitées au chalumeau par le borax et le sel de phosphore, leur communiquent la même couleur verte; cependant on peut les distinguer l'un de l'autre, sous ce rapport, par les caractères que j'ai indiqués plus haut. Tous deux, le chrome et le vanadium, donnent des acides qui sont rouges, et des sels qui sont jaunes, mais dont les dissolutions deviennent d'un rouge intense par l'addition d'un acide. Cependant les dissolutions des chromates alcalins conservent leur couleur quand on les fait chauffer, tandis que celles des vanadates alcalins, traitées de la même manière, se décolorent. L'acide chromique est très-soluble dans l'eau, et il a une saveur fortement acide; l'acide

vanadique est très-peu soluble dans l'eau, à moins qu'il ne contienne de l'oxyde vanadique, auquel cas la liqueur a une couleur verte; son peu de solubilité fait que sa dissolution, quoique colorée en jaune, est insipide. L'acide chromique, quand on le fait rougir, perd de l'oxygène et se convertit en oxyde chromique, ce qui n'arrive point à l'acide vanadique. L'oxyde chromique est vert et insoluble dans les alcalis; il n'absorbe point d'oxygène quand on le fait rougir, et ne se dissout point dans l'eau. L'oxyde vanadique est vert aussi, quand il contient de l'acide vanadique; mais alors il est soluble dans l'eau et les alcalis; d'ailleurs, à la chaleur rouge, il absorbe de l'oxygène.

Le vanadium ressemble à l'urane en ce que ce dernier a un oxydule vert et un oxyde jaune, et en ce que les réactions au chalumeau sont les mêmes de part et d'autre. Cependant les dissolutions de l'oxyde uranique jaune dans les acides, qui ont une couleur jaune, sont précipitées en jaune par les alcalis; le précipité ne change pas de couleur quand on le chauffe, ce qui n'arrive point aux dissolutions de l'acide vanadique, qui, mêlées avec un excès d'ammoniaque, se décolorent par l'action de la chaleur, et qui, en présence du chlorure ammonique, déposent une poudre blanche de vanadate ammonique. A la vérité, les dissolutions uraniques ne sont point précipitées par celle du carbonate ammoniacal, quand on met un grand excès de cette dernière; mais, par une longue ébullition, elles le sont enfin, ce qui n'arrive point aux dissolutions de l'acide vanadique. Enfin les dissolutions uraniques donnent un précipité rouge-brun avec celle du cyanure ferroso-potassique, tandis que celle de l'acide vanadique en donne un vert.

Le molybdène a de l'analogie avec le vanadium, en ce que tous deux peuvent donner des combinaisons dont les dissolutions sont bleues. Cependant les dissolutions bleues que le molybdène forme perdent leur teinte bleue et se décolorent, quand on les fait bouillir avec une dissolution de potasse, tandis que de l'oxyde molybdique brun se dépose. Au contraire, dans les dissolutions bleues de l'oxyde vanadique, les alcalis font naître un précipité gris-blanc, et, quand le réactif prédomine, la liqueur surnageante est brune.

Le tungstène peut quelquefois produire aussi des dissolutions

bleues; mais, sous d'autres rapports, le vanadium n'a guère d'analogie avec lui, et il s'en distingue déja suffisamment par sa manière de se comporter au chalumeau.

17. ACIDE CHROMIQUE, $\dddot{C}r$.

L'acide chromique, à l'état de pureté, forme une poudre d'un brun-rouge ou des cristaux lanugineux, rouges, qui occupent beaucoup de place. Lorsqu'on le fait rougir sur une feuille de platine, il se décompose en dégageant du gaz oxygène, et laissant de l'oxyde chromique, qui, parvenu au rouge, produit un phénomène instantané de lumière très-vive (p. 165). Quand l'acide a été obtenu par l'évaporation de sa dissolution dans l'eau, ce dégagement de lumière n'a point lieu par l'action de la chaleur sur l'oxyde chromique produit. L'acide chromique se dissout en petite quantité dans l'eau : la dissolution a une couleur brune foncée : elle détruit le papier et autres substances organiques. Comme l'acide sulfurique concentré, l'acide chromique est soluble aussi dans l'alcool; mais il se décompose facilement dans cette dissolution. L'acide sulfurique concentré chaud le convertit, avec dégagement de gaz oxygène, en oxyde chromique, qui se dissout dans l'acide. L'acide sulfurique étendu ne produit pas cet effet.

Avec les alcalis, l'acide chromique forme des sels qui sont solubles dans l'eau. Les chromates alcalins neutres sont jaunes, et les sur-chromates rouges. Les dissolutions aqueuses de ces sels ont la même couleur que l'eau. Lorsqu'on verse un acide quelconque dans les dissolutions jaunes des chromates neutres, la liqueur se colore en rouge, parce qu'il se forme du sur-chromate alcalin. Cet effet a lieu aussi, dans le premier moment, par l'addition de l'acide chlorhydrique; mais, au bout de quelque temps, celui-ci décompose l'acide chromique. Avec la plupart des terres et avec un grand nombre d'oxydes métalliques, l'acide chromique forme des combinaisons qui sont insolubles dans l'eau et souvent aussi dans les acides étendus. Ces combinaisons ont ordinairement une couleur jaune ou rouge. Plusieurs chromates insolubles jaunes acquièrent, en passant à l'état de sous-chromates, une couleur rouge semblable à celle des sur-chromates; c'est ce qui ar-

rive au précipité de chromate plombique, dont la couleur jaune passe au rouge par une addition d'ammoniaque. L'acide chromique ne forme pas de sur-sels avec les terres et les oxydes métalliques. Comme on se sert souvent des chromates alcalins à titre de réactifs pour plusieurs bases, la manière dont ces bases se comportent avec une dissolution de chromate potassique a été indiquée précédemment.

Lorsqu'on fait rougir les chromates à bases faibles, l'acide chromique se réduit à l'état d'oxyde chromique, avec dégagement de gaz oxygène. L'excès d'acide des sur-sels alcalins subit aussi ce changement, mais seulement par l'action d'une chaleur très-violente. Les chromates alcalins neutres n'éprouvent aucune altération.

L'*acide sulfurique* concentré dégage du gaz oxygène des chromates, avec le secours de la chaleur. L'acide chromique se convertit en oxyde chromique, ou en chromate chromique.

Les dissolutions des chromates sont, comme celle de l'acide chromique lui-même, décomposées par l'*acide chlorhydrique*. A froid, et dans une dissolution étendue, cette décomposition s'effectue très-lentement; mais elle a lieu d'une manière plus rapide avec le secours de la chaleur et dans une dissolution concentrée; cependant il faut beaucoup de temps pour qu'elle soit complète. D'abord, si le sel alcalin est neutre, la liqueur rougit, comme elle fait par tout autre acide; puis du chlore se dégage, et il se forme de l'oxyde chromique qui, restant dissous dans l'acide chlorhydrique excédant, donne une couleur verte à la liqueur. La décompotion n'est complète que quand la liqueur n'exhale plus l'odeur du chlore, époque à laquelle elle se comporte avec les réactifs comme une dissolution d'oxyde chromique (p. 166). Si le chromate contient de l'acide sulfurique, la présence de ce dernier ne peut être constatée, à l'aide de la dissolution d'un sel barytique, qu'après la décomposition de l'acide chromique par l'acide chlorhydrique. Quand on verse de l'alcool, ou d'autres substances organiques, dans la dissolution du chromate à laquelle on a ajouté de l'acide chlorhydrique, la réduction de l'acide chromique à l'état d'oxyde chromique s'effectue avec plus de rapidité; et alors, au lieu de chlore, c'est d l'éther chloré qui se dégage.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique concentré sur des chro-

mates solubles ou insolubles, dans un tube de verre blanc soudé à l'un de ses bouts, et qu'on fait chauffer ensuite le tout, le chlore gazeux qui se dégage peut être reconnu à sa couleur particulière.

Si, dans la dissolution d'un chromate à laquelle on a ajouté un acide, par exemple, soit de l'acide nitrique, soit de l'acide sulfurique étendu (mais non de l'acide chlorhydrique), ou dans la dissolution de l'acide chromique lui-même, on verse un excès d'une dissolution aqueuse de *sulfide hydrique*, ou bien si l'on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, la liqueur change de couleur, et elle finit par devenir verte, l'acide chromique se convertissant en oxyde chromique, qui reste dissous dans l'acide employé. Au bout de quelque temps il commence à s'en séparer du soufre, qui lui donne un aspect laiteux. Lorsqu'on chauffe le tout quelque temps, la réduction de l'acide chromique en oxyde chromique, avec séparation de soufre, s'opère avec plus de rapidité. On conçoit qu'il faut pour cela que la liqueur ne contienne point d'oxyde métallique susceptible d'être, par le gaz sulfide hydrique, précipité d'une dissolution acide à l'état de sulfure métallique. Le liquide qu'on sépare du soufre par la filtration se comporte ensuite comme une dissolution d'oxyde chromique. Quand l'acide chromique contenu dans une dissolution est réduit à l'état d'oxyde chromique pour le gaz sulfide hydrique, le soufre qui se sépare ne produit qu'un précipité peu considérable; cependant il se forme beaucoup d'acide sulfurique.

Lorsqu'on verse un acide, par exemple de l'acide sulfurique étendu, dans la dissolution d'un chromate, et qu'ensuite on ajoute un sulfite, si le chromate est en quantité suffisante, il ne se dégage point d'acide sulfureux, mais l'acide chromique se convertit en oxyde chromique, qui colore la liqueur en vert. La réduction de l'acide chromique en oxyde chromique s'opère plus facilement par l'acide sulfureux que par l'acide chlorhydrique et par le gaz sulfide hydrique.

Une baguette de *zinc* métallique plongée dans la dissolution d'un chromate neutre, et même dans celle d'un sur-chromate, n'y produit pas de changement; mais si l'on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu à la dissolution, la liqueur prend une teinte verte, due à la transformation de l'acide chromique en oxyde chromique.

Quand on triture les chromates solubles ou insolubles avec du chlorure sodique, qu'après avoir introduit le mélange dans un tube de verre blanc soudé à l'une de ses extrémités, on verse dessus de l'acide sulfurique concentré, et qu'on chauffe le tout, il se dégage, avec écume, un gaz rouge ,qui remplit le vide du tube et se condense en un liquide rouge-brun, combinaison d'acide et de chloride chromiques. Si au chlorure on substitue du bromure, on obtient un gaz, qui a presque la même couleur, et qui se condense également en un liquide rouge-brun; mais celui-ci est du brome pur.

Au *chalumeau*, l'acide chromique, engagé dans les chromates, se comporte comme l'oxyde chromique (p. 168).

L'acide chromique a tant de propriétés qui lui sont particulières, qu'on ne peut le confondre avec nulle autre substance. La facilité surtout avec laquelle il se réduit en oxyde chromique le fait promptement reconnaître, ce dernier corps étant facile à découvrir dans les dissolutions (p. 168).

La plupart des *substances organiques* réduisent l'acide chromique en oxyde chromique, avec dégagement d'acide carbonique. Cette réduction est surtout opérée d'une manière rapide, dans les dissolutions des chromates, par les substances organiques non volatiles, telles que l'acide tartrique et l'acide citrique, principalement lorsqu'on les fait chauffer avec ces substances; du gaz acide carbonique se dégage alors avec effervescence. L'acide oxalique agit aussi de la même manière. Quelques acides organiques très-volatils, comme l'acide acétique, ne réduisent pas l'acide chromique dans les dissolutions des chromates. D'autres substances organiques non acides, telles que le sucre, l'alcool, etc., ne déterminent qu'avec une lenteur extrême une réduction partielle de l'acide chromique dans les dissolutions des chromates. Cette réduction a lieu un peu plus rapidement, sous leur influence, dans les dissolutions des sur-chromates : on conçoit qu'alors nul dégagement de gaz acide carbonique ne se fait remarquer. Mais si l'on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, la réduction s'exécute d'une manière extrêmement rapide, surtout avec le concours de la chaleur, et du gaz acide carbonique se dégage alors avec effervescence. Les alcalis ne peuvent point faire reconnaître la présence de

l'oxyde chromique dans les dissolutions des chromates où l'acide chromique a été converti en oxyde chromique par des substances organiques non volatiles (p. 168).

18. ACIDES DU MANGANÈSE.

1° ACIDE HYPERMANGANIQUE, $\dddot{Mn}$.

D'après Mitscherlich qui, le premier, a reconnu que cet acide devait être considéré comme un acide à part, on le prépare en dissolvant de l'hypermanganate barytique dans de l'eau, et ajoutant à la dissolution assez d'acide sulfurique pour précipiter toute la baryte, à l'état de sulfate barytique. C'est une liquide d'une couleur purpurine intense, qui a un pouvoir colorant extrêmement fort, car il suffit d'en verser un peu dans une grande masse de liqueur pour rendre celle-ci purpurine à un très-haut degré. On ne peut pas le concentrer, car il se décompose, bien qu'avec beaucoup de lenteur, à la température ordinaire de l'air, et à celle de 30 à 40 degrés, sa décomposition a lieu d'une manière très-rapide : du gaz oxygène se dégage, et il se dépose du suroxyde de manganèse. Suivant Mitscherlich, l'acide hypermanganique surpasse encore l'eau oxygénée, sous le rapport de la facilité avec laquelle il abandonne du gaz oxygène. D'après Hunefeld, on l'obtient d'une bien plus grande fixité en lavant avec de l'eau chaude du manganate barytique vert, et versant dessus la quantité d'acide phosphorique nécessaire pour saturer la baryte. On peut chauffer le tout, ce qui facilite la séparation du phosphate barytique : on décante l'acide hypermanganique dissous, et on peut l'évaporer jusqu'à siccité, comme aussi le redissoudre, sans qu'il se décompose ; en l'évaporant de nouveau, on l'obtient sous la forme d'une masse cristalline d'un rouge-brun.

L'acide hypermanganique forme, avec toutes les bases, des sels qui sont solubles dans l'eau. A l'état solide, ces sels ont une couleur presque noire, ou d'un rouge-brun très-foncé ; projetés sur des charbons ardens, après avoir été mêlés avec d'autres corps facilement oxydables, ils peuvent détoner, comme les nitrates et les chlorates. Chauffés seuls, les hypermanganates alcalins purs se convertissent en manganates et en combinaisons de suroxyde de manganèse et

d'alcali. Les dissolutions de ces sels ont une couleur purpurine fort intense, et presque toutes jouissent aussi, comme l'acide, d'une puissance colorante très-prononcée. Il n'y a point d'hypermanganate totalement insoluble. Le moins soluble de tous est l'hypermanganate argentique; l'hypermanganate potassique, celui dont on connaît le mieux les propriétés, est peu soluble. Les hypermanganates sodique, calcique, strontianique, magnésique, zincique et cuivrique, tombent en déliquescence à l'air. L'acide hypermanganique ne peut point se combiner avec l'oxyde plombique, l'oxyde manganeux, ni l'oxyde ferreux, parce qu'il abandonne de l'oxygène à ces bases, et les fait passer à un plus haut degré d'oxydation. Les dissolutions aqueuses des hypermanganates se décomposent aisément. Celle de l'hypermanganate potassique dans la dissolution de *potasse* pure ne peut être évaporée que sous le récipient de la machine pneumatique, à côté d'acide sulfurique; sans cela elle se décompose peu à peu, même à froid, et avec plus de rapidité à chaud, en produisant du manganate potassique, qui est vert, et dégageant du gaz oxygène. Si la décomposition s'accomplit lentement, la quantité du manganate potassique vert augmente à proportion que diminue celle de l'hypermanganate rouge, et, pendant les phases de cette transformation, on observe une série de changemens de couleur, qui sont dus au mélange en proportions diverses du rouge avec le vert. Si l'on ajoute un acide à la dissolution verte, elle redevient rouge; car, ainsi qu'on le verra plus loin, il se forme alors de l'acide hypermanganique, et se sépare une poudre brune.

L'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* ne peuvent pas produire la couleur verte du manganate potassique dans les dissolutions rouges de l'hypermanganate potassique; du gaz nitrogène se dégage, et il se précipite de l'hydrate de suroxyde de manganèse.

Lorsqu'on verse de l'*acide nitrique* ou de l'*acide sulfurique* sur les hypermanganates secs, ou dans les dissolutions de ces sels, et qu'on chauffe, ils se décomposent, comme l'acide hypermanganique lui-même, en oxygène, qui s'échappe sous forme gazeuse, et en suroxyde de manganèse, qui se sépare à l'état d'une poudre brune. Quand on traite par l'*acide chlorhydrique* un hypermanganate quelconque, ou l'acide hypermanganique, du chlore gazeux se dégage,

même à froid : à chaud, l'oxyde manganique qui s'était séparé se dissout, aussi avec dégagement de chlore gazeux. La dissolution est incolore ; elle contient du chlorure manganeux, et la base de l'hyperchlorate décomposée, laquelle base est à l'état de chlorure métallique.

Une dissolution d'*acide sulfureux* ou d'un *sulfite*, avec addition d'un acide, décompose très-facilement les dissolutions des hypermanganates ; elle les décolore ; il se forme du sulfate et de l'hyposulfate manganeux.

L'*acide phosphoreux* et autres acides réduisans décomposent très-rapidement les dissolutions des hypermanganates.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* décolore sur-le-champ les dissolutions des hypermanganates ; il se forme du sulfure de manganèse couleur de chair, et en même temps il se dépose tant de soufre, que le précipité paraît tout blanc.

Le *sulfhydrate ammonique* versé en excès dans les dissolutions des hypermangates, précipite du sulfure de manganèse couleur de chair.

Au *chalumeau*, les hypermanganates se comportent comme l'oxyde manganeux.

La couleur purpurine intense des hypermanganates et de leurs dissolutions, la facilité avec laquelle ils se décomposent en gaz oxygène et en hydrate de suroxyde de manganèse, l'abondant dégagement de chlore gazeux auquel ils donnent lieu quand on les traite par l'acide chlorhydrique, et la manière dont ils se comportent au chalumeau, les distinguent tellement, qu'on ne peut les confondre avec d'autres combinaisons.

Presque toutes les *substances organiques* décomposent facilement l'acide hypermanganique ; elles le réduisent, avec dégagement de gaz acide carbonique, en oxyde manganique, et même par l'action de la chaleur en oxyde manganeux. Les diverses couleurs végétales et animales sont détruites instantanément par cet acide. La même chose arrive déjà, mais à un moindre degré, par les dissolutions des hypermanganates; mais le phénomène a lieu très-promptement lorsqu'on ajoute un acide. Le papier à filtrer suffit pour exercer une influence réductive sur l'acide hypermanganique et les dissolutions de ses sels, de manière que ces liquides subissent une décomposition partielle quand on les filtre.

2° ACIDE MANGANIQUE, $\dddot{Mn}$.

L'acide manganique n'a point encore été obtenu à l'état de pureté : on ne le connaît que combiné avec des bases. Pour l'obtenir, on fait rougir, avec du suroxyde de manganèse, des bases fortes, par exemple de la potasse, ou des nitrates de ces bases. Dans le premier cas, il se forme un manganate, tant au contact de l'air, parce qu'alors le suroxyde absorbe de l'oxygène atmosphérique, et se transforme par-là en acide manganique, qu'à l'abri du contact de l'air, suivant Mistcherlich, parce qu'alors le suroxyde de manganèse se décompose en acide manganique et en oxyde manganique. En dissolvant la masse, on obtient une liqueur d'un vert intense, qui contient du manganate potassique mêlé avec de la potasse pure et du carbonate potassique; il reste une poudre brune, composée d'hydrate manganique et d'hydrate de suroxyde de manganèse.

Les manganates ont, à l'état solide, une couleur verte si intense que souvent ils paraissent noirs. Ils détonent sur les charbons et avec d'autres corps facilement oxydables. Leurs dissolutions aqueuses ont également une teinte verte fort intense. L'acide manganique s'y décompose avec plus de facilité encore que l'acide hypermanganique dans les siennes. Tous les acides, même les faibles, font prendre sur-le-champ une couleur rouge intense aux dissolutions vertes des manganates, parce qu'ils convertissent l'acide manganique en acide hypermanganique , ce qui s'accompagne de la formation d'un précipité noir de suroxyde de manganèse. L'acide hypermanganique produit se décompose ensuite, comme il a été dit précédemment, soit avec lenteur à la température ordinaire, soit plus vite lorsqu'on chauffe doucement.

L'eau seule décompose la dissolution du manganate potassique à la manière d'un acide; elle le réduit en acide hypermanganique et en hydrate de suroxyde de manganèse. Il n'y a qu'une dissolution de *potasse* pure qui le dissolve sans le décomposer. La dissolution doit être évaporée sous le récipient de la machine pneumatique. On obtient alors des cristaux de manganate potassique, mêlé avec de l'hydrate potassique. Si l'on expose cette dissolution à l'air, l'acide carbonique de celui-ci sature la potasse

excédante, après quoi il opère la réduction de l'acide manganique en acide hypermanganique et en suroxyde de manganèse.

L'*acide chlorhydrique* commence par rougir la dissolution verte d'un manganate, ainsi que font les autres acides ; mais, bientôt après, la couleur rouge disparaît, au milieu d'un grand dégagement de chlore gazeux, et la liqueur devient une dissolution brune foncée d'oxyde manganique dans de l'acide chlorhydrique, dissolution qui, lorsqu'on la chauffe, dégage encore du chlore, et se convertit en une dissolution incolore de chlorure manganeux.

L'*acide sulfureux* et autres acides réduisans, le *sulfide hydrique* et le *sulfhydrate ammoniaque* se comportent avec les manganates comme avec les hypermanganates,

Au *chalumeau*, les manganates se comportent de même que l'oxyde manganeux. La couleur verte que la soude acquiert lorsqu'on la fond, sur une feuille de platine, avec des substances manganifères, provient du manganate sodique qui s'est produit.

Le changement du vert au rouge, que les acides étendus font subir aux manganates et à leurs dissolutions, par la transformation qu'ils opèrent de l'acide manganique en acide hypermanganique, et l'abondant dégagement de chlore gazeux qui a lieu quand on traite ces sels par l'acide chlorhydrique, les distinguent tellement, qu'on ne saurait les confondre avec d'autres.

L'acide manganique, dans les manganates, est décomposé par presque toutes les *substances organiques*. A la vérité, les acides organiques font passer au rouge toutes les dissolutions vertes des manganates, comme le font les autres acides, et produisent de l'acide hypermanganique ; mais ils ne tardent pas à réduire celui-ci, avec dégagement de gaz acide carbonique, en oxyde manganique, ou même, si l'on chauffe, en oxyde manganeux. Les substances organiques non acides, comme le sucre, l'alcool, etc., détruisent très-promptement la couleur verte des manganates. L'addition d'acide sulfurique étendu accélère ensuite beaucoup la réduction de l'acide manganique, avec dégagement de gaz acide carbonique.

19. ACIDE OSMIQUE (Oxyde susosmique), $\ddot{O}s$.

L'acide osmique, à l'état pur et anhydre, forme une masse blanche et cristalline, quand il a été obtenu par l'oxydation de l'osmium. A la chaleur de la main, il se ramollit; à une température un peu plus élevée, il fond; à une chaleur plus forte encore, il se volatilise, puis se condense, en gouttes blanches et en aiguilles cristallines, sur les parties froides du vase dans lequel on fait l'expérience. Mais sur des charbons ardens, il se réduit avec détonation. Même à froid, il a une très-forte odeur, piquante et extrêmement désagréable. Sa vapeur n'attaque pas seulement le nez, mais encore les yeux. L'eau ne le dissout qu'avec lenteur. Quand on le fait chauffer avec elle, il fond en globules sous le liquide, comme il arrive à du phosphore que l'on chauffe dans l'eau. La dissolution aqueuse exhale, même à froid, une odeur forte et semblable à celle de l'acide sec. Elle est incolore, et ne rougit presque pas, ou du moins ne rougit que très-faiblement le papier de tournesol.

*Lorsqu'*on mêle la dissolution aqueuse de l'acide osmique avec des dissolutions d'*alcalis* purs, son odeur disparaît, et elle prend une couleur jaune. La couleur jaune ou brune paraît être celle de la plupart des osmiates. Si l'on dissout l'acide dans un grand excès d'ammoniaque, la liqueur, surtout quand on la chauffe, prend une couleur plus foncée au bout d'un long espace de temps, puis finit par devenir noire et opaque; il se dégage alors peu à peu du gaz nitrogène, et l'acide osmique passe à l'état d'acide susosmieux, dont une partie s'attache aux parois du vase, sous la forme d'un précipité jaune-brun.

Quand on verse de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique dans les dissolutions des osmiates alcalins, l'acide osmique est mis en liberté; et on le reconnaît, surtout en chauffant la liqueur, à l'odeur qui le caractérise. On peut ensuite, par la distillation, obtenir une dissolution d'acide osmique dans de l'eau.

L'acide osmique libre paraît ne point donner de précipités avec les dissolutions neutres des sels terreux et métalliques, quand

il est libre, mais en produire lorsqu'on le sature. Il ne fait pas naître de précipité dans l'acétate et le nitrate plombiques neutres; mais si l'on ajoute un peu d'ammoniaque, il s'en manifeste sur-le-champ un brun foncé. L'acide osmique libre produit instantanément aussi un précipité brun dans une dissolution de sous-acétate plombique.

Une dissolution de *sulfate ferreux* réduit l'acide osmique, et fait naître un précipité noir foncé dans ses dissolutions.

Le *chlorure stanneux* détermine dans la dissolution d'acide osmique un précipité brun, soluble dans l'acide chlorhydrique, avec lequel il produit une liqueur brune.

La plupart des métaux, même le mercure, précipitent de l'osmium métallique d'une dissolution d'acide osmique, quand on ajoute un autre acide.

Si l'on plonge un *sulfite* dans une dissolution d'acide osmique, la liqueur, lors même qu'elle ne contient qu'une petite quantité de ce dernier, prend sur-le-champ une teinte de bleu-violet foncé, et il se forme un précipité noir d'osmium. La liqueur devient bleue avec le temps, et lorsqu'on l'a laissée long-temps en repos, elle se décolore, tandis que le précipité noir augmente. On a beau étendre la liqueur bleue d'une très-grande quantité d'eau, elle n'en paraît pas moins bleue ou plutôt violette. La couleur violette se conserve beaucoup plus long-temps dans une dissolution très-étendue que dans une autre concentrée.

Le *sulfide hydrique*, tant aqueux que gazeux, produit, dans les dissolutions de l'acide osmique, un précipité brun-noir, qui reste en suspension, et ne se dépose aisément que quand on ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique ou un autre acide libre.

Le *sulfhydrate ammonique* donne, dans la dissolution de l'acide osmique, un précipité noir, qui n'est point soluble dans un excès du réactif.

L'acide osmique est tellement caractérisé par l'odeur désagréable qu'il exhale à l'état de liberté, qu'on ne peut le confondre avec aucune autre substance.

Un très-grand nombre de *substances organiques* réduisent l'acide osmique tenu en dissolution dans l'eau. Si l'on verse de l'alcool

dans une dissolution d'acide osmique, aucun changement n'a lieu dans le premier moment; ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'il se forme un précipité bleu-noir d'osmium métallique. Si l'alcool est étendu de beaucoup d'eau, il ne réduit point l'osmium. L'acide acétique n'altère également point de prime abord la dissolution d'acide osmique; mais, après un certain laps de temps, il la colore en violet. Quelques substances organiques, comme par exemple le sucre, paraissent ne produire aucun changement dans la dissolution de l'acide osmique, même au bout d'un temps très-long.

19. ACIDES DE L'ARSENIC.

1° ACIDE ARSÉNIQUE, $\dddot{A}s$.

A l'état de pureté, l'acide arsenique forme une masse opaque, d'un blanc de lait. Il attire l'humidité de l'air, et finit par y tomber en déliquescence, ce qui n'arrive toutefois qu'au bout d'un long espace de temps. A l'état anhydre, il est dissous d'une manière complète, quoique assez lente, par l'eau; pendant très-longtemps il en reste une grande partie non dissoute, à l'état de poudre blanche. Mais quand il a attiré l'humidité atmosphérique, l'eau le dissout avec facilité. La dissolution rougit très-fortement le papier de tournesol. L'acide arsenique anhydre fond, à une faible chaleur rouge, en une masse blanche qui, lorsqu'on la fait dissoudre dans une petite quantité d'eau, laisse de l'acide arsénieux. A une température plus élevée, il se volatilise entièrement, mais non sans se décomposer, car il se réduit en acide arsénieux et en gaz oxygène.

Les arséniates ont, sous le rapport de la forme cristalline, de la solubilité dans l'eau et de beaucoup d'autres propriétés, une grande ressemblance avec les phosphates qui leur correspondent. Comme l'acide phosphorique, l'acide arsenique ne produit qu'avec les alcalis des sels qui se dissolvent dans l'eau, soit à l'état neutre, soit à l'état de sur-sels. Les arséniates métalliques et terreux neutres sont insolubles dans l'eau, et ne se dissolvent que dans un excès d'acide arsenique, ou dans d'autres

acides libres. Aussi les dissolutions des arséniates neutres donnent-elles un précipité par les dissolutions neutres de tous les sels terreux et métalliques. Ces précipités se dissolvent dans les acides libres, et lorsqu'on sature leur dissolution acide avec un alcali, il s'en précipite des arséniates. Cependant il arrive souvent qu'un excès d'alcali, surtout de potasse, enlève de l'acide arsenique, et alors l'oxyde métallique paraît avec la couleur qui lui est propre; mais ici, comme à l'égard des phosphates correspondans, il n'est point possible d'enlever de cette manière au précipité tout son acide arsenique. Lorsque les bases de l'arséniate précipité sont solubles dans un excès d'alcali, l'arséniate l'est également.

Non-seulement les dissolutions de *chlorure barytique*, de *chlorure calcique* et des autres sels terreux neutres, mais encore l'*eau de baryte* et l'*eau de chaux*, produisent un précipité d'arséniate barytique ou calcique dans les dissolutions des arséniates alcalins neutres. Ces précipités sont solubles dans les acides chlorhydrique et nitrique, ainsi que dans les dissolutions des sels ammoniques, principalement celle du chlorure ammonique. Il faut bien moins de sel ammonique pour dissoudre le précipité d'arséniate barytique ou calcique que pour dissoudre celui de phosphate barytique ou calcique. Lorsqu'il y a de l'ammoniaque libre, les arséniates terreux se dissolvent plus difficilement dans les sels ammoniques ; cependant il arrive fort souvent qu'un excès d'ammoniaque ne produit point de précipité quand on l'ajoute à une dissolution d'arséniate barytique ou calcique dans une très grande quantité d'acide chlorhydrique ou nitrique.

Une dissolution de *nitrate* ou d'*acétate plombique* fait naître un précipité blanc d'arséniate plombique dans les dissolutions des arséniates alcalins. Ce précipité diffère du précipité correspondant de phosphate plombique par la manière dont il se comporte au chalumeau. Il ne cristallise point quand on le fond sur du charbon à la flamme du chalumeau ; mais la flamme intérieure le réduit à l'état de plomb métallique, avec dégagement d'une épaisse fumée et d'une odeur d'arsenic.

Une dissolution de *nitrate argentique* détermine, dans les dissolutions des arséniates alcalins, un précipité brun d'arséniate argentique basique, qui est très-soluble dans l'acide nitrique et dans

l'ammoniaque. Lorsqu'on le dissout dans l'acide nitrique, l'ammoniaque le fait ensuite reparaître, avec la couleur qui lui est propre, ce qui a lieu aussi quand on sature sa dissolution ammoniacale au moyen de l'acide nitrique. Le liquide qui surnage ce précipité rougit le papier de tournesol, même lorsque la dissolution d'arséniate et celle de nitrate étaient neutres. L'arséniate a beau avoir été rougi avant qu'on le dissolve, cette circonstance n'exerce aucune influence sur la couleur ni sur la nature du précipité.

Une dissolution d'un *sel cuivrique* neutre, par exemple de sulfate cuivrique, produit dans les dissolutions neutres des arséniates alcalins un précipité bleu verdâtre pâle d'arséniate cuivrique, ce qui arrive également quand on mêle ensemble des dissolutions de phosphates et de sels cuivriques.

Le *sulfide hydrique*, soit dissous dans l'eau, soit gazeux, détermine un précipité jaune clair de sulfide arsenique, dans la dissolution des arséniates à laquelle on a ajouté un acide libre, et de préférence un peu d'acide chlorhydrique. Mais ce précipité n'apparaît pas de suite dans les dissolutions étendues : il ne s'y forme qu'à la suite d'un très-long repos ; on peut cependant hâter sa manifestation en faisant bouillir le tout, dès qu'il y a un excès de sulfide hydrique. Ce précipité est très-soluble dans le sulfhydrate ammonique, ainsi que dans une dissolution de potasse pure ou d'ammoniaque, et même dans une dissolution de carbonate potassique ou sodique. Il est facile de le distinguer par-là du précipité que la dissolution de sulfide hydrique détermine dans les dissolutions cadmiques.

Le *sulfhydrate ammonique* ne donne point de précipité dans les dissolutions des arséniates alcalins neutres. Lorsqu'on en fait tomber quelques gouttes dans la dissolution très-concentrée d'un arséniate, il se manifeste bien un trouble jaune, mais ce trouble disparaît complètement par l'addition d'une plus grande quantité de sulfhydrate ammonique. Si l'on verse un acide, et plus particulièrement de l'acide chlorhydrique, dans cette dissolution mêlée avec du sulfhydrate ammonique, il se produit, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, un précipité jaune clair de sulfide arsenique, qui ne paraît toutefois qu'au bout de quelque temps dans les dissolutions étendues, et dont la manifestation peut être accélérée par

l'action de la chaleur. Le sulfide arsenique peut être précipité de cette manière, avec plus de facilité qu'il ne l'est de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique. Ce sulfide entre en fusion, mais plus difficilement que le soufre, et il se sublime, sans subir aucun changement, en une masse non cristalline.

Le précipité que le gaz sulfide hydrique fait naître dans les dissolutions acides des arséniates distingue aisément l'acide arsenique d'autres acides, particulièrement de l'acide phosphorique, qui, comme lui, forment avec les terres et les oxydes métalliques des combinaisons insolubles dans l'eau. La présence de l'acide arsenique peut d'autant moins ne pas être remarquée, que, comme je le ferai voir plus loin, ses combinaisons se comportent aussi d'une manière toute particulière au chalumeau.

Lorsque l'acide arsenique est combiné avec des terres ou avec des oxydes métalliques non précipitables de leurs dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, comme l'oxyde ferrique, l'oxyde ferreux, l'oxyde cobaltique, l'oxyde niccolique, l'oxyde zincique, l'oxyde manganeux, l'oxyde uranique, l'oxyde chromique, etc., on dissout la combinaison dans un acide, et de préférence dans l'acide chlorhydrique; on étend d'eau la dissolution, et l'on y fait ensuite passer un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'elle en soit saturée. Il se forme alors, au bout de quelque temps, un précipité qu'à sa couleur et à sa solubilité dans le sulfhydrate ammonique on reconnaît aisément pour du sulfide arsénique, ce qui établit positivement la présence de l'acide arsenique. La solubilité du sulfide arsenique dans l'ammoniaque ne permet pas qu'on le confonde avec un simple précipité de soufre.

Quand l'acide arsenique est combiné avec des oxydes métalliques que le gaz sulfide hydrique précipite bien à l'état de sulfures métalliques d'une dissolution acide, mais dont les sulfures métalliques ne sont point solubles dans le sulfhydrate ammonique, on dissout la combinaison dans un acide, on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, et l'on y verse ensuite du sulfhydrate ammonique, même lorsque l'ammoniaque a produit un précipité. Le sulfide arsenique qui s'est formé se trouve alors dissous, tandis que les bases avec lesquelles l'acide arsenique était combiné restent à l'état de sulfures métalliques, qu'on recueille sur un filtre. On ré-

cipite le sulfide arsenique de la liqueur filtrée, en versant de l'acide chlorhydrique étendu dans celle-ci; et on le sépare encore, en le traitant par l'ammoniaque, du soufre qui s'est précipité avec lui.

Quand l'acide arsenique est combiné avec des oxydes métalliques que le gaz sulfide hydrique précipite de leur dissolution acide, et dont les sulfures métalliques sont solubles dans le sulfhydrate ammonique, comme, par exemple, avec de l'oxyde stannique, de l'oxyde antimonique, etc., la présence de l'acide arsenique se constate à l'aide du chalumeau, de la manière qui sera décrite plus loin.

On peut souvent, dans les analyses qualitatives, séparer de l'acide arsenique les oxydes métalliques qui sont absolument insolubles dans une dissolution de potasse, par un moyen semblable à celui dont j'ai parlé en traitant de l'acide phosphorique (p. 229). A la vérité, on ne réussit pas plus que lorsqu'il s'agit des phosphates correspondans, à séparer complètement l'oxyde métallique par le traitement avec la potasse, mais on le dégage au moins pour la plus grande partie; on verse ensuite du sulfhydrate ammonique dans la liqueur filtrée, puis on la sursature avec de l'acide chlorhydrique étendu. On reconnaît alors, à la précipitation du sulfide arsénique qui s'effectue, la présence de l'acide arsenique dans la combinaison.

L'acide arsenique est beaucoup plus facile à découvrir dans ses combinaisons, par le moye du *chalumeau*, que par la voie humide, même lorsqu'il n'existe qu'en très-petite quantité. Si l'on traite des arséniates sur du charbon à la flamme intérieure du chalumeau, l'odeur alliacée qui caractérise l'arsenic se développe, et peut trahir la plus faible trace du métal dans des arséniates. Il ne faut jamais omettre de traiter par la soude la combinaison dans laquelle on recherche s'il existe de l'acide arsénique, avant de la soumettre à la flamme intérieure du chalumeau, parce que, quand l'acide s'y trouve en petite quatité, c'est la seule manière dont on puisse se convaincre de sa présence.

Les arséniates sont fixes au feu, quand la base qu'ils contiennent l'est elle-même. Beaucoup d'entre eux, surtout parmi les sur-arséniates, sont fusibles. Plusieurs sur-arséniates perdent,

quand on les chauffe fortement, une portion de leur acide arsénique, qui se décompose alors, et se dégage sous la forme d'acide arsénieux et de gaz oxygène. Lorsqu'on fait l'expérience dans un tube en verre fort, soudé à l'un de ses bouts, l'acide arsénieux se dépose dans la partie la moins chaude du tube. Lorsque les combinaisons de l'acide arsenique ont été mêlées avec du charbon en poudre, l'acide qu'elles contiennent se décompose. Si elles renferment un excès d'acide arsenique, ou si la base combinée avec celui-ci n'est pas réductible à l'état métallique par le charbon, on obtient, par la calcination avec du charbon, de l'arsenic métallique, qui se dépose dans la partie la moins chaude du tube, quand l'expérience est faite avec un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités. D'autres combinaisons, traitées de cette manière, ne donnent pas d'arsenic métallique, mais se convertissent en un arséniure métallique non volatil. Quand on mêle les arséniates avec du charbon en poudre et de l'acide borique, et qu'on les chauffe dans un tube en verre soudé à l'un de ses bouts, ils donnent un miroir d'arsenic métallique.

Les arséniates sont aisés à distinguer de toutes les subtances dont il a été question précédemment, par leur manière de se comporter au chalumeau, et par les réactions de leurs dissolutions, tant avec le gaz sulfide hydrique qu'avec le sulfhydrate ammonique. Eu égard à la manière dont il se comporte avec le gaz sulfide hydrique, l'acide arsénique a quelque ressemblance axec l'oxyde stannique, mais il en diffère beaucoup par celle dont ses combinaisons se comportent au chalumeau. On verra plus loin comment il faut s'y prendre pour distinguer les arséniates des arsenites.

Quand il s'agit de constater la présence de l'arsenic dans de petites quantités d'acide arsenique ou d'arséniates, qui sont mêlées avec beaucoup de *substances organiques*, on suit une marche semblable à celle qu' on doit adopter lorsque l'acide arsénieux se trouve dans le même cas, et dont il sera question plus loin.

2° Acide arsénieux, $\dot{A}s$.

L'acide arsénieux qu'on rencontre dans le commerce forme ou une poudre blanche, ou une masse blanche, vitreuse, cassante, à cassure conchoïde. Il peut être transparent; mais il devient opa-

que et semblable à de la porcelaine quand on l'a laissé long-temps à l'air, sans que pour cela il ait absorbé d'humidité atmosphérique. En faisant cristalliser sa dissolution dans l'eau, on l'obtient sous la forme d'octaèdres réguliers, qu'il affecte souvent aussi lorsqu'on le sublime.

Quand on chauffe cet acide, il se volatilise en une fumée blanche, qui n'a point d'odeur alliacée si l'acide ne se trouve pas, pendant qu'il subit l'action du feu, en contact avec des substances capables de le réduire; dans le cas contraire, il se répand une odeur d'ail, qui n'appartient qu'aux vapeurs de l'arsenic métallique. C'est pourquoi, lorsqu'on chauffe l'acide arsénieux sur du verre ou sur une feuille de platine, il se volatilise sans exhaler d'odeur alliacée, pourvu qu'il soit pur et qu'il ne contienne point de substances organiques, tandis qu'il répand cette odeur quand on le chauffe sur du charbon rouge ou sur une plaque de tôle. Lorsque l'on soumet une grande quantité d'acide arsénieux à une haute température, dans des vaisseaux clos, il fond en un verre transparent, ce qui ne lui arrive point au contact de l'air.

L'acide arsénieux est peu soluble dans l'eau; l'eau bouillante le dissout mieux que la froide. La dissolution chaude qui est saturée dépose, par le refroidissement, de l'acide arsénieux anhydre, cristallisé en octaèdres. La dissolution de cet acide dans l'eau froide peut être évaporée assez long-temps sans qu'il s'en sépare. Elle ne rougit que faiblement le papier bleu de tournesol.

L'acide arsénieux est plus soluble dans la plupart des acides que dans l'eau, surtout avec le secours de la chaleur. En s'y dissolvant, il n'éprouve aucun changement; car la dissolution acide donne, par le refroidissement, les cristaux octaédriques, tout comme il arrive à une dissolution aqueuse chaude. De tous les réactifs, celui dans lequel l'acide arsénieux se dissout le mieux, est l'acide chlorhydrique, qui en prend une quantité considérable, surtout avec le secours de la chaleur. Lorsqu'on dissout à chaud de l'acide vitreux dans l'acide chlorhydrique, il cristallise en grande partie par le refroidissement, ce qui s'accompagne d'un dégagement de lumière. L'acide sulfurique étendu dissout, à chaud, beaucoup moins d'acide arsénieux que ne fait l'acide chlorhydrique. L'acide nitrique n'en dissout que de

très-petites quantités, sans le convertir sensiblement en acide arsenique, même à chaud. Cette conversion n'a lieu que par l'eau régale. L'acide acétique ne dissout que de faibles traces d'acide arsénieux, et il en prend moins que l'eau ne le peut faire.

Les dissolutions des *alcalis* dissolvent l'acide arsénieux avec beaucoup plus de facilité que ne fait l'eau. Il est également soluble dans les carbonates alcalins. On ne remarque cependant pas, lorsqu'on verse la dissolution d'un carbonate alcalin à froid sur de l'acide arsénieux réduit en poudre, d'effervescence produite par un dégagement de gaz acide carbonique; avec le secours de la chaleur, l'acide carbonique se dégage en faisant effervescence, mais très-légèrement.

L'acide arsénieux semble ne former qu'avec les alcalis des sels qui soient solubles dans l'eau. Ses combinaisons avec les terres et les oxydes métalliques proprement dits paraissent être insolubles ou du moins très-peu solubles; cependant on ne les a point encore bien examinées.

L'arsénite calcique qu'une dissolution de chlorure calcique précipite d'une dissolution d'acide arsénieux à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque, n'est point insoluble dans l'eau pure.

La dissolution aqueuse d'acide arsénieux ne produit pas de précipité dans les dissolutions de *chlorure barytique*, de *chlorure strontianique* et de *chlorure calcique*. Mais si l'on sature l'acide libre par l'ammoniaque, il détermine sur-le-champ un abondant précipité blanc, d'arsénite calcique, dans une dissolution de chlorure calcique. La dissolution d'acide arsénieux saturée par l'ammoniaque ne donne pas de suite un précipité dans celle du chlorure barytique, et n'en fait naître un, d'arsénite barytique, qu'au bout d'un laps de temps assez long. La même chose arrive dans une dissolution de chlorure strontianique : ici cependant, lorsqu'on opère sur de petites quantités, le précipité d'arsénite strontianique ne se prononce qu'au bout de plusieurs jours, et il est encore moins considérable que celui qui a lieu dans une dissolution de chlorure barytique.

L'*eau de baryte* ne se trouble que fort peu quand on la verse en excès dans une dissolution aqueuse d'acide arsénieux. Quand, au contraire, c'est un excès d'*eau de chaux* qu'on ajoute à cette dernière, il se produit un précipité abondant, d'arsénite calcique,

qui est soluble dans un excès d'acide arsénieux, et qui l'est aussi dans une dissolution de chlorure ammonique et d'autres sels ammoniques; la présence de l'ammoniaque libre ne diminue point sa solubilité dans ces réactifs. L'arsenite calcique précipité est extrêmement peu soluble dans une dissolution de chlorure sodique : il l'est encore moins dans une dissolution de nitrate potassique, sans cependant y être totalement insoluble.

Les dissolutions des *sels plombiques* ne sont pas des réactifs aussi sensibles pour la précipitation de l'acide arsénieux que pour celle de l'acide arsenique, même lorsque les deux dissolutions ont été saturées avec de l'alcali. Une dissolution d'acétate plombique ne fait naître un précipité dans une dissolution d'acide arsénieux saturée d'ammoniaque que quand elle n'est point trop étendue. L'arsénite plombique est décomposé par l'eau, qui lui enlève de l'acide arsénieux. Quand il a été précipité d'une dissolution d'acide arsénieux saturée d'ammoniaque, par un excès d'acétate plombique, la liqueur filtrée donne, après avoir été acidifiée, et lorsqu'on le traite ensuite par la dissolution de sulfide hydrique, un précipité rouge, qui, pour la couleur, ressemble au sulfure d'antimoine; plus tard, quand un excès du sel plombique a été enlevé par le lavage, il s'en produit toujours un jaune pur, de sulfide arsénieux.

Une dissolution de *nitrate argentique* ne détermine pas du tout de précipité dans une dissolution aqueuse d'acide arsénieux, et ne fait que lui communiquer une teinte opaline d'un blanc jaunâtre. Mais si l'on sature l'acide libre par une quantité extrêmement faible d'ammoniaque, la dissolution de nitrate argentique produit alors un précipité jaune d'arsénite argentique basique, qui est soluble tant dans l'acide nitrique étendu que dans l'ammoniaque. Ce précipité n'est point insoluble non plus dans une dissolution de nitrate ammonique, de sorte que quand le précipité jaune a été dissous en très-faible proportion dans une grande quantité d'acide nitrique, on ne le voit point reparaître en saturant avec ménagement la liqueur par le moyen de l'ammoniaque. Ce précipité jaune ressemble beaucoup à celui qu'une dissolution de nitrate argentique détermine dans des dissolutions des phosphates; cependant il n'a pas une couleur jaune si pâle, et il est plus soluble dans l'acide acétique que le phosphate argentique basique.

Une dissolution de *sulfate cuivrique* neutre ne trouble presque pas une dissolution aqueuse d'acide arsénieux. Cependant si l'on sature l'acide libre par une faible quantité d'une dissolution de potasse pure ou d'ammoniaque, on voit paraître un précipité vert-serin, d'arsénite cuivrique (vert des Scheele), qui est caractéristique pour l'acide arsénieux. Ce précipité est soluble dans un excès d'ammoniaque et aussi dans un excès de potasse : la dissolution a, dans les deux cas, une couleur bleue. On peut faire reparaître le précipité vert en saturant la dissolution bleue dans la potasse pure avec de l'acide chlorhydrique, dont un excès le redissout.

Le *sulfide hydrique*, tant aqueux que gazeux, produit une coloration jaune dans la dissolution aqueuse de l'acide arsénieux, et au bout d'un certain laps de temps, ou avec le secours de la chaleur, il y détermine un précipité jaune de sulfide arsénieux. Cependant si l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique à la dissolution de l'acide arsénieux, celle du sulfide hydrique fait apparaître sur-le-champ le précipité jaune. Ce précipité est très-soluble dans le sulfhydrate ammonique, comme aussi dans une dissolution de potasse pure et d'ammoniaque, et même dans une dissolution de carbonate potassique. Il a une couleur jaune, plus foncée que celle du précipité produit par le gaz sulfide hydrique dans les dissolutions rendues acides des arséniates. Il se forme aussi avec bien plus de promptitude que ce dernier, même quand l'acide arsénieux n'existe qu'en très-petite quantité. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion, et se sublime sans subir aucun changement, si l'opération est faite à l'abri du contact de l'air. Pour mieux distinguer l'une de l'autre les deux espèces de sulfures d'arsenic qui se produisent dans les dissolutions de l'acide arsénieux et dans celles de l'acide arsenique, il faut, au moment où ils viennent de se former, les dissoudre dans un excès d'ammoniaque, et ajouter une dissolution de nitrate argentique à la liqueur; il se précipite du sulfure d'argent, qu'on sépare par la filtration; puis on sature exactement la liqueur filtrée avec de l'acide nitrique, ce qui fait obtenir un précipité brun, d'arséniate argentique basique, quand le sulfure d'arsenic employé a été précipité par la dissolution du sulfide hydrique d'une dissolution d'acide arsenique, et, au contraire, un précipité jaune, d'arsenite argentique basique, lorsque ce sont des dis-

solutions d'acide arsénieux qu'on a traitées par le gaz sulfide hydrique.

Le *sulfhydrate ammonique* ne donne point de précipité dans une dissolution aqueuse d'acide arsénieux : cependant un acide étendu qu'on ajoute à cette liqueur en précipite du sulfide arsénieux.

Lorsqu'on fait des analyses qualitatives, la présence de l'acide arsénieux dans les arsénites insolubles par l'eau se reconnaît de la même manière que celle de l'acide arsénique dans les arséniates insolubles. On dissout l'arsénite dans un acide, et de préférence dans l'acide chlorhydrique, puis, au moyen du gaz sulfide hydrique, on précipite l'acide arsénieux de cette dissolution, ou bien on sursature la dissolution acide avec de l'ammoniaque, si l'oxyde avec lequel l'acide arsénieux se trouve combiné est également précipitable des dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, et ensuite on ajoute un excès de sulfhydrate ammonique, qui dissout l'acide arsénieux, à l'état de sulfide arsénieux, tandis que la base reste à celui de sulfure métallique : après avoir filtré la liqueur, on précipite le sulfide arsénieux de la dissolution par le moyen de l'acide chlorhydrique étendu. Cette dernière voie est celle qu'on choisit dans les analyses qualitatives des couleurs vertes employées par les peintres, qui sont essentiellement composées d'arsénite cuivrique.

Cependant l'acide arsénieux est beaucoup plus facile à découvrir, dans ses combinaisons, au moyen du *chalumeau* qu'à l'aide d'analyses qualitatives par la voie humide. Pour reconnaître au chalumeau la présence de l'arsenic dans les arsénites, on procède de même que quand il s'agit d'essayer les arséniates. Ici également il ne faut jamais négliger de mêler la combinaison avec de la soude, avant de l'exposer, sur du charbon, à la flamme intérieure, afin de constater positivement la présence de l'arsenic par l'odeur d'ail qui se développe ainsi. Lorsqu'on veut essayer l'acide arsénieux pur au chalumeau, on doit également commencer par le mêler avec de la soude, et ensuite exposer le mélange, sur du charbon, à l'action de la flamme intérieure. L'odeur d'ail qui se dégage pendant l'insufflation dure alors assez long-temps. Quand on néglige d'ajouter de la soude, l'acide arsénieux se volatilise ordinairement avec une rapidité telle, que souvent il ne se réduit point,

et qu'alors on ne peut pas remarquer l'odeur caractéristique.

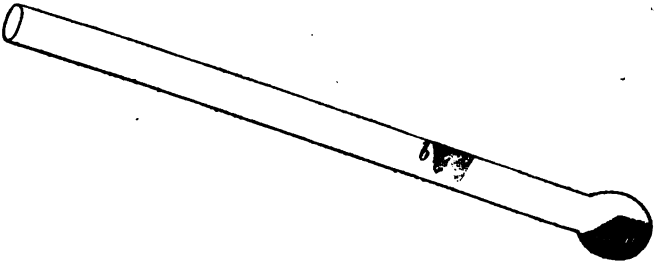
Il est indispensable de procéder d'après la méthode suivante lorsqu'on veut constater d'une manière rigoureusela présence de l'arsenic dans les plus petites quantités d'acide arsénieux. On effile un tube de verre à la lampe jusqu'à ce que son diamètre soit devenu égal à celui d'une très forte aiguille à tricoter, puis on soude l'extrémité du rétrécissement, qui n'a besoin d'avoir qu'un pouce de long.

Cela fait, on introduit dans le bout fermé *a*, la petite quantité d'acide arsénieux qu'on se propose d'examiner, et qui peut être moins d'un milligramme, puis on glisse par dessus un fragment entier du charbon dont on se sert pour les essais au chalumeau, et qui doit occuper la portion du tube comprise entre les poins *b* et *c;* alors on chauffe le tube avec ménagement entre *b* et *c*, dans l'endroit où se trouve le charbon, et quand celui-ci est devenu rouge, on chauffe le point *a*, de manière que les vapeurs de l'acide arsénieux soient obligées de passer sur le charbon rouge; l'acide se réduit ainsi, et produit, dans la partie moins chaude du tube, en *d*, un miroir d'arsenic métallique noir. La meilleure manière de chauffer le tube est de le plonger tout simplement dans la flamme d'une lampe à esprit de vin, sans recourir au chalumeau. Si la quantité d'acide arsénieux est très-peu considérable, on n'obtient qu'un enduit noir entre *c* et *d:* cependant il est facile, avec la flamme du chalumeau, de chasser le sublimé plus loin, et de l'y réunir sous la forme d'un étroit anneau d'arsenic métallique. On coupe alors le tube en *c*, et on le chauffe un instant en *d*, dans la flamme de l'esprit de vin, afin de se convaincre, par l'odeur d'ail qui se dégage, que le miroir qu'on a obtenu est réellement produit par de l'arsenic métallique.

Lorsque, dans l'expérience qui vient d'être décrite, on se sert de charbon pulvérisé, au lieu d'un fragment entier de charbon, l'air, si l'on chauffe sans précaution, se dilate entre les particules de la poudre, dont il peut aisément pousser quelques-unes dans la partie large du tube, qu'elles noircissent ou au moins salissent; mais, quand on se sert d'un fragment de charbon, l'expérience réussit toujours, même dans les cas où la quantité d'acide arsénieux est

assez petite pour qu'on ne puisse pas la peser avec des balances très-sensibles.

Les arsénites paraissent se décomposer tous quand on les fait rougir : cependant les phénomènes qui se passent pendant leur calcination n'ont point encore été étudiés avec autant de soin qu'ils le méritent. La plupart donnent de l'arsenic métallique quand on les chauffe, et se convertissent en arséniates. Lorsqu'on les fait rougir après les avoir mêlés avec du charbon en poudre, ceux dont les bases sont très-faciles à réduire se convertissent en arséniures métalliques; mais, dans ceux dont les bases ne sont point réductibles par le charbon, il n'y a que l'acide arsénieux qui se réduise, et qui ensuite se volatilise à l'état d'arsenic métallique. Parmi les premiers se range l'arsénite cuivrique, usité dans les arts sous le nom de vert de *Scheele*, et parmi les autres l'arsenite calcique. On n'obtient souvent que des quantités très-petites d'arsénite calcique dans les analyses chimico-légales; il n'y a pas de meilleure manière d'y démontrer la présence de l'arsenic qu'à l'aide du charbon pulvérisé. Voici comment on procède pour cela : on fait sécher l'arsénite calcique, dont la quantité n'a besoin que de s'élever à quelques milligrammes, puis on le mèle avec un peu de charbon en poudre récemment rougi au feu, environ trois fois son volume; cela fait, on introduit le mélange dans une petite boule *a*,



qu'on a soufflée à l'extrémité d'un petit tube en verre assez fort, et l'on nettoie soigneusement l'intérieur du tube avec la barbe d'une plume, pour enlever tout le charbon qui pourrait s'y être attaché : alors on chauffe la boule *a*, d'abord très-doucement, sur une lampe à esprit de vin à double courant d'air, en ayant soin d'incliner le tube, comme l'indique la figure, et l'on augmente peu à peu la chaleur jusqu'à faire rougir la boule *a*; l'arsenic réduit se dépose alors en *b*.

Si l'on donnait une inclinaison moindre au tube, l'eau qui s'y amasse toujours pendant l'opération retomberait dans la boule rouge, et la ferait éclater. De même, si, dès le début, on chauffait la boule avec force, la poudre de charbon en sortirait et irait salir le tube. Cependant on peut éviter tout-à-fait ce dernier inconvénient, en mêlant, comme l'a proposé Stromeyer, l'arsénite calcique avec de l'oxalate calcique, par lequel l'acide arsénieux se trouve réduit de même que par la poudre de charbon.

Si, au mélange d'arsénite calcique et de charbon, on ajoute un peu d'acide borique, la réduction s'opère, non-seulement à une chaleur moins forte, mais encore d'une manière plus complète.

Lorsque, dans des analyses chimico-légales, on a obtenu des quantités plus considérables d'arsenite calcique, la réduction de l'acide arsénieux en arsenic peut être exécutée dans une petite cornue.

Quelquefois, dans une analyse chimico-légale, on obtient de l'arséniate calcique au lieu d'arsénite; la réduction en arsenic métallique ne s'en fait pas moins de la même manière; cependant l'addition de l'acide borique est encore plus nécessaire dans ce cas que quand il s'agit de réduire l'arsénite calcique.

Pour qu'on puisse mettre ainsi en évidence l'arsenic métallique contenu dans de l'arsénite ou de l'arséniate calcique, il faut que ce sel ne soit pas accompagné d'une trop grande quantité de substances organiques, parce qu'alors l'huile empyreumatique, produite par la calcination, pourrait masquer une faible proportion d'arsenic, à tel point qu'il devînt difficile de la découvrir.

L'acide arsénieux et ses combinaisons sont si faciles à découvrir, surtout au chalumeau, qu'on ne saurait méconnaître leur présence. Les arsénites ne peuvent donc être confondus qu'avec les arséniates; on a de la peine, dans certains cas, à les en distinguer. Les arsénites solubles dans l'eau sont cependant caractérisés par la couleur différente des précipités que les dissolutions de nitrate argentique et de sulfate cuivrique déterminent dans leurs dissolutions; ils se reconnaissent moins bien à la couleur plus ou moins claire du précipité que le gaz sulfide hydrique produit dans la dissolution acide, de même qu'à l'apparition plus prompte ou plus tardive de ce précipité. Les arsénites solubles peuvent encore être distingués

des arséniates solubles, parce que, quand on verse dans leur dissolution celle d'un sel calcique, et qu'on dissout le précipité produit par là dans une suffisante quantité d'un acide quelconque, l'ammoniaque mise en excès dans la liqueur détermine plus facilement un précipité si on opère sur des arséniates que si l'on traite des arsénites.

Dans les sels insolubles, on distingue les deux acides en précipitant par le gaz sulfide hydrique leurs dissolutions dans l'acide chlorhydrique. Le sulfure d'arsenic qu'on obtient par là est examiné comme il a été dit (p. 294), pour reconnaître si, sous le rapport de sa composition, il correspond à l'acide arsénique, ou à l'acide arsénieux.

La présence de certaines *substances organiques*, principalement de celles qui ne sont point volatiles, apporte quelque changement dans la manière dont l'acide arsénieux et ses combinaisons se comportent avec plusieurs réactifs. C'est pourquoi, lorsque, par ordre de l'autorité, on se livre à des analyses qualitatives de substances organiques qui ont été empoisonnées par l'acide arsénieux, on doit attacher moins d'importance aux phénomènes que les réactifs produisent dans les dissolutions, et qui sembleraient devoir y indiquer la présence de cet acide, d'autant mieux que plusieurs de ces phénomènes peuvent souvent être produits par des matières organiques seules.

Lorsqu'une dissolution d'acide arsénieux dans l'eau contient certaines substances organiques non volatiles, comme, par exemple du sucre, ce mélange étranger n'empêche pas, mais retarde au moins de beaucoup l'apparition du précipité produit par un excès d'eau de chaux. La présence d'autres substances organiques, par exemple du vin blanc, retarde également la précipitation de l'arsénite calcique, qui en outre présente alors un tout autre aspect.

Quand les dissolutions des arsénites contiennent à la fois plusieurs substances organiques non volatiles, mais non colorées, le précipité que la dissolution de nitrate argentique y détermine, perd sa couleur jaune par l'effet d'un long repos de la liqueur, et peu à peu devient noir. Le nitrate argentique, versé dans une dissolution colorée, donne ordinairement lieu de suite à un précipité d'une teinte sale.

Le précipité vert de serin, qu'une dissolution de nitrate cuivrique détermine dans des dissolution d'arsénites alcalins, ne change pas sensiblement de couleur quand la liqueur contient des substances organiques non volatiles. La même chose a lieu aussi pour le précipité que le gaz sulfide hydrique produit dans les dissolutions des arsénites qui ont été rendues acides par une addition d'acide chlorhydrique. Cependant lorsque les dissolutions sont fortement colorées, la couleur jaune du précipité que le gaz sulfide hydrique y fait naître, est difficile à apercevoir.

On admet que, de tous les réactifs qui ont été énumérés, le gaz sulfide hydrique est celui sur lequel on peut le plus compter pour reconnaître l'acide arsénieux lorsque les dissolutions ne sont point foncées en couleur. Il y a cependant des cas où, avec ce réactif, on obtient un abondant précipité jaune dans des dissolutions acides qui ne contiennent aucune trace d'acide arsénieux, ou d'oxydes métalliques en général. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on fait bouillir pendant long-temps de la viande très-chargée de graisse avec une dissolution de potasse, puis qu'on sursature la liqueur alcaline avec de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide nitrique, et qu'ensuite on filtre. De même, lorsqu'on fait bouillir long-temps cette viande avec l'un ou l'autre des deux acides seulement, la liqueur étendue d'eau ensuite, et qu'il est souvent difficile d'obtenir claire par la filtration, donne un précipité jaune abondant par le gaz sulfide hydrique. Le même effet a lieu quand on sursature cette dissolution avec un alcali, qu'on y ajoute du sulfhydrate ammonique, et qu'ensuite on y verse de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle soit devenue acide.

La dissolution de sulfate cuivrique peut être moins encore que le gaz sulfide hydrique, considérée comme un réactif certain pour reconnaître l'acide arsénieux, parce que plusieurs décoctions faiblement colorées de substances organiques peuvent donner, par son moyen, un précipité vert-serin semblable à celui que l'acide arsénieux produit sous son influence, surtout lorsqu'on ajoute une petite quantité d'une dissolution de potasse. Ainsi, par exemple, une décoction de café non brûlé détermine, dans les dissolutions d'une certaine quantité de sulfate cuivrique, après qu'on a ajouté un peu de potasse, un précipité vert dont la teinte a de la ressemblance avec

celle de l'arsénite cuivrique ; cependant la liqueur qui surnage ce précipité est également colorée en vert, et lui-même se dissout dans un excès de dissolution de potasse, en lui donnant une couleur, non pas bleue, mais verte. Le précipité vert qu'une dissolution de sulfate cuivrique et l'addition d'un peu de potasse font naître dans une décoction d'oignon, ressemble encore davantage à l'arsénite cuivrique. Cette circonstance demande d'autant plus à être prise en considération, qu'une dissolution de nitrate argentique détermine aussi dans une décoction d'oignon, quand on ajoute une goutte d'ammoniaque, un précipité jaune, qui est soluble dans l'acide nitrique étendu et dans l'ammoniaque, et qui a quelque ressemblance avec l'arsénite argentique. Cependant la teinte de ce précipité est d'un jaune un peu plus sale que celle de l'arsénite argentique, et il noircit de lui-même par l'effet d'un repos prolongé. Une décoction de café non brûlé ne donne, avec la dissolution de nitrate argentique, qu'un précipité blanc, qui sur-le-champ devient noir par l'addition d'une goutte d'ammoniaque.

Lorsqu'il s'agit de rechercher si une substance organique contient de l'acide arsénieux, on peut choisir entre deux méthodes pour extraire ce dernier de manière à être en état de retirer l'arsenic métallique de la combinaison obtenue, et de se convaincre pleinement de la présence du métal.

L'une des méthodes consiste à précipiter l'acide arsénieux, par le moyen de l'eau de chaux, à l'état d'arsénite calcique ; dans l'autre, on le précipite à l'état de sulfure d'arsenic, par le moyen du gaz sulfide hydrique.

Lorsque la substance organique empoisonnée par l'acide arsénieux forme non pas une dissolution claire, mais une liqueur toute trouble, ou lorsque de petites quantités d'acide arsénieux sont mêlées avec des substances en bouillie ou solides, il faut, avant tout, voir s'il ne se trouve pas de l'acide arsénieux non dissous dans le sédiment de la liqueur ou dans la substance organique en bouillie ou solide. Le peu de solubilité de l'acide arsénieux dans l'eau fait que la plupart des empoisonnemens par cet acide n'ont point lieu avec des dissolutions complètes, mais ordinairement avec la poudre ou de petits grains qu'on mêle à la substance empoisonnée. Pour séparer mécaniquement l'acide arsénieux in-

dissous, on verse de l'eau froide sur la substance, et on remue bien le mélange : l'acide arsénieux gagne souvent le fond avec les autres matières auxquelles il est associé. Quelque petit que soit le grain qu'on en découvre, il est facile d'en extraire l'arsenic métallique par le moyen qui a été indiqué précédemment (p. 296).

Si l'on ne trouve aucune parcelle d'acide solide, il faut soumettre la masse entière à l'analyse chimique. On suit ordinairement pour cela une méthode que mon père a proposée le premier. On hache en petits morceaux la substance organique solide, par exemple, l'estomac entier de la personne empoisonnée, et on la fait bouillir, ainsi que son contenu, dans une capsule de porcelaine, avec une suffisante quantité d'eau, à laquelle on ajoute huit à quinze grammes de potasse pure, suivant que la quantité de matières organiques sur laquelle on doit opérer est plus ou moins considérable. Les substances en bouillie, par exemple, celles que la personne a vomies, doivent être traitées de la même manière. Si l'on n'y trouve pas d'acide arsenieux solide après l'ébullition, on passe la liqueur à travers un linge, en exprimant. Le résidu peut être traité une seconde fois de la même manière avec moitié moins d'eau, et on réunit les deux bouillons passés. Par ce procédé, tout l'acide arsenieux est dissous, qu'il ait été caché entre les plis de l'estomac, ou que la ténuité de sa poudre l'ait soustrait aux recherches, parce que la potasse qu'on a ajoutée en opère aisément la dissolution. Cette potasse a simultanément dissous aussi une grande partie de la substance organique, en sorte que la liqueur a ordinairement une couleur très-foncée. On chauffe alors le bouillon, et l'on y ajoute peu à peu de l'acide nitrique, en continuant, jusqu'à ce que le liquide soit devenu acide et d'un jaune d'or. Après le refroidissement complet, on filtre, pour enlever la graisse qui s'est séparée. Puis on ajoute à la dissolution assez de carbonate potassique pour la saturer presque, mais non complètement, et on la fait bouillir pendant quelques minutes, afin de chasser l'acide carbonique. Alors on verse de l'eau de chaux en excès dans la liqueur, qui est claire et faiblement acide; avant de séparer par la filtration le précipité qui se produit, il faut faire bouillir le tout pendant quelques ins-

tans. Ce précipité, quand il y a de l'acide arsenieux, consiste en arsénite calcique, et, de plus, il contient ordinairement du phosphate calcique, avec une très-petite quantité de substance organique; quelquefois il renferme aussi de l'arséniate calcique; on le recueille sur un filtre, on le lave bien, et on le fait sécher avec soin. Lorsqu'on n'en a obtenu qu'une quantité très-peu considérable, on le fait rougir, comme il a été dit (p. 297), pour en extraire l'arsenic métallique. S'il est plus abondant, on l'introduit dans une petite cornue de verre, à laquelle est adapté un petit récipient, et on le chauffe peu à peu sur les charbons, jusqu'à ce qu'il rougisse: il se forme alors un enduit d'arsenic métallique à la voûte de la cornue ou à la partie postérieure de son col.

Cette méthode donne toujours un résultat certain, quand la quantité d'acide arsenieux contenue dans la substance empoisonnée n'était pas trop faible. Mais elle ne peut servir à trouver les très-petites traces d'acide arsenieux, parce que l'arsénite calcique est soluble dans les dissolutions d'un grand nombre de sels, notamment dans celle du chlorure sodique, et même dans celle du nitrate potassique, dont la liqueur contient une quantité considérable, lorsqu'on a suivi la marche qui vient d'être tracée. Mais comme l'arsénite calcique est surtout très-soluble dans une dissolution de chlorure ammonique et d'autres sels ammoniques, il y a nécessité de se conduire exactement comme je l'ai dit, et de ne pas recourir à l'ammoniaque, en place du carbonate potassique, pour amener la liqueur nitrique à un état voisin de la saturation : car alors on n'obtiendrait pas de précipité d'arsénite calcique en ajoutant de l'eau de chaux.

La seconde méthode pour déterminer l'acide arsenieux dans des substances organiques, consiste à le réduire en sulfure d'arsenic par le moyen du gaz sulfide hydrique. Si la liqueur dans laquelle on soupçonne la présence de cet acide est parfaitement claire, on la rend faiblement acide en y ajoutant un peu d'acide chlorhydrique, et on y fait ensuite passer un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'elle en soit entièrement saturée. On la laisse alors reposer pendant long-temps dans un endroit froid ou très-médiocrement échauffé, afin que que le sulfide arsenieux puisse se déposer complètement. Lorsqu'elle a perdu

presque tout-à-fait l'odeur du sulfide hydrique, on recueille le sulfide arsenieux sur un filtre le plus petit possible, et on le lave bien.

Quand la liqueur dans laquelle on soupçonne de l'arsenic est alcaline, on peut y ajouter du sulfhydrate ammonique, et quelque temps après précipiter par l'acide chlorhydrique le sulfide arsénieux qui s'est formé ainsi. En suivant ce procédé, et laissant la liqueur tranquille jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique, l'arsenic se précipite également en totalité. On doit surtout y recourir lorsque, au lieu d'acide arsenieux, c'est de l'acide arsenique que la liqueur contient; car ce dernier est plus difficile que l'acide arsenieux à précipiter d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique.

Pour plus de sûreté, il faut encore chercher à obtenir l'arsenic métallique du sulfide arsenieux. Mais l'opération présente plus de difficultés que lorsqu'il s'agit de l'acide arsenieux et de ses combinaisons. Si l'on traite le sulfide arsenieux sur du charbon, à la flamme du chalumeau, il se volatilise sans répandre l'odeur d'ail : souvent même cette odeur ne se développe pas d'une manière bien sensible quand on le mêle avec de la soude et qu'on chauffe le mélange à la flamme intérieure du chalumeau. Lorsqu'on fait chauffer le sulfide arsenieux au chalumeau, dans un tube de verre un peu long et ouvert aux deux bouts, et qu'on donne une assez grande inclinaison à ce tube, il se convertit en acide sulfureux qui se dégage, et en acide arsenieux qui se rassemble, sous la forme d'un sublimé blanc, dans la partie supérieure et froide du tube. Si l'on incline moins le tube, c'est du sulfide hyparsenieux qui se sublime non loin du point sur lequel agit la chaleur. Pour obtenir l'arsenic métallique d'une assez grande quantité de sulfide arsenieux, on peut en oxyder une partie dans un tube de verre ouvert aux deux bouts et réduire ensuite en métal l'acide arsenieux qui s'est produit. Voici quel est le procédé qu'on suit pour cela : on introduit le sulfide arsenieux dans un tube de verre ouvert, ayant le diamètre d'une plume à écrire et quatre ou cinq pouces de long; on tient ce tube aussi obliquementque possible, et on le chauffe à la flamme du chalumeau, dirigée précisément sur le point qu'occupe le sulfide; les vapeurs de celui-ci traversent alors la partie échauffée

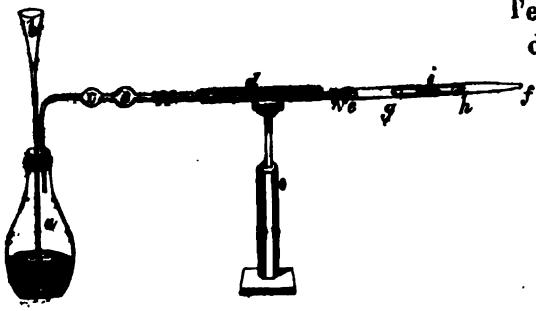
du tube, et s'y oxydent; le grillage doit être fait avec assez de lenteur pour qu'il ne s'échappe rien qui n'ait été brûlé; ensuite, au moyen de la flamme du chalumeau dirigée sur l'acide arsenieux qui s'est déposé dans la partie froide du tube, on le réunit tout entier sur un seul point, immédiatement au-dessous duquel on effile alors le tube, comme il a été dit plus haut (page 296); alors on chasse l'acide arsenieux dans cette partie effilée, et on l'y réduit à l'aide d'un fragment de charbon. Une main peu habile parvient très-rarement, dans cette expérience, à bien conduire le grillage; mais l'exercice suggère les précautions nécessaires pour réussir.

Lorsque, dans des analyses chimico-légales, on n'a obtenu qu'une très-petite quantité de sulfide arsenieux, la méthode qui vient d'être décrite pour en obtenir de l'arsenic métallique ne doit point être employée, à cause de la possibilité du non-succès. Le mieux alors, d'après Berzelius, est de procéder comme il suit : on rassemble le sulfide arsenieux au moyen d'un très-petit filtre, sur lequel on le fait sécher; puis on le détache du papier avec tout le soin possible. Quand on a obtenu une quantité de sulfide arsenieux tellement petite qu'on ne peut point le séparer du filtre, on le dissout sur le papier même, avec quelques gouttes d'ammoniaque, et l'on évapore la dissolution, à une douce chaleur, sur un verre de montre, après quoi le sulfide arsenieux se laisse aisément détacher du verre.

On mêle ensuite ce sulfide avec un excès de soude, et on pétrit le mélange avec un peu d'eau, comme on a coutume de le faire dans les essais au chalumeau. La masse humide est alors introduite dans un tube de verre ayant environ deux lignes de diamètre, sur un à deux pouces de long; l'un des bouts de ce tube peut être tiré en une pointe ouverte à l'extrémité, mais il ne faut pas que la portion effilée soit très-étroite. Ordinairement on prend la masse humide sur un couteau, avec lequel on l'introduit à l'extrémité non effilée du tube. On glisse ce petit tube dans le milieu d'un autre tube de verre plus large, plus long, et également tiré, à l'un de ses bouts, en une longue pointe ouverte à l'extrémité. Le tout est alors réuni, par le moyen d'un tube en caoutchouc, avec un appareil servant au dégagement du gaz hydrogène, et de telle

sorte que le bout effilé de chacun des deux tubes de verre soit placé à l'opposite du flacon d'où s'échappe le gaz.

Dans la figure ci-contre, *a* est un flacon contenant de l'eau et du zinc, d'où il se dégage du gaz hydrogène lorsqu'on y verse de l'acide sulfurique par l'entonnoir *b*. Le gaz traverse d'abord

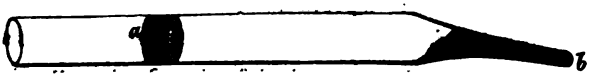


les boules *c c*, où se dépose la plus grande quantité de l'eau qu'il a entraînée mécaniquement avec lui; il passe ensuite dans le tube de verre *d*, qu'un tube en caoutchouc unit au flacon de dégagement et qui est rempli de chlorure calcique en morceaux, destiné à dessécher complètement le gaz hydrogène. De ce tube, le gaz passe dans le tube *e f*, qui est uni avec lui, et dans le milieu duquel se trouve le petit tube de verre *g h*, qui contient en *g* le mélange de sulfide arsenieux et de carbonate sodique.

Lorsque l'appareil entier est rempli de gaz hydrogène, qui ne doit y affluer qu'avec lenteur, on chauffe très-légèrement le point *g*, où se trouve le mélange, afin d'en chasser l'eau. Si l'extrémité *h* du petit tube de verre avait été trop effilée, l'ouverture en serait obstruée par une goutte d'eau, et alors le courant gazeux ne passerait qu'à travers le grand tube; c'est un inconvénient qu'on évite sans peine en laissant une ouverture assez large à cette extrémité *h*. Dès que le mélange est sec, on le chauffe très-rapidement avec la flamme d'une lampe à esprit de vin à double courant d'air. Le gaz hydrogène réduit alors l'arsenic contenu dans le sulfarsénite sodique, et le métal se dépose en *i*. Si l'on chauffe avec trop de lenteur, il se sublime aussi une petite quantité de sulfide arsenieux non décomposé. Au moyen de ce procédé, on parvient à mettre l'arsenic métallique en évidence, même lorsqu'on n'a que les plus petites quantités possibles de sulfide arsenieux à sa disposition. Il est absolument indispensable de faire passer le gaz hydrogène à travers du chlorure sec; car très-fréquemment la réduction ne réussit pas

lorsqu'on opère sur de petites quantités de sulfide arsenieux, si le gaz est humide.

Liebig a indiqué une méthode plus simple, mais moins sûre, pour obtenir l'arsenic métallique de très-petites quantités de sulfide arsenieux. Elle consiste à effiler un tube de verre jusqu'à ce qu'il ait acquis à peu près un diamètre tel que celui qui est représenté dans la figure.



On introduit dans la portion effilée *b* la petite quantité de sulfide arsenieux sec qu'on se propose d'examiner, et sur laquelle on fait tomber une couche de tartrate calcique récemment carbonisé, sans mêler avec elle cette substance, dont la portion effilée doit être presque entièrement remplie. Cela fait, on chauffe très-doucement la partie du tube qui contient le tartrate calcique carbonisé, et le mieux pour cela est de recourir à la plus petite flamme d'une lampe à esprit de vin à double courant d'air. Peu à peu on augmente la chaleur, et lorsque le tartrate calcique carbonisé est rouge, on porte l'extrémité *b* du tube dans la flamme. Les vapeurs du sulfide arsenieux traversent alors le mélange rouge de charbon et de chaux, et se décomposent. Le soufre se combine avec la chaux, d'où résulte du sulfure calcique, tandis que du gaz oxyde carbonique se dégage, et que l'arsenic métallique se dépose en *a*. Mais il arrive souvent, dans cette expérience, que la plus grande partie du sulfide arsenieux se sublime sans se décomposer, lorsque le mélange charbonneux n'était point assez chaud à l'instant où les vapeurs de ce corps le traversaient. C'est pourquoi, quand on ne peut disposer que d'une très-petite quantité de sulfide arsenieux, la méthode de Berzelius doit être préférée à celle de Liebig, quoiqu'elle soit un peu plus compliquée.

On peut aussi, d'après Simon, se servir de chaux pure pour convertir de très-petites quantités de sulfide arsenieux en arsenic métallique. On introduit la petite quantité qu'on a obtenue de cette substance dans l'extrémité soudée d'un tube de verre ayant environ deux lignes de diamètre, et l'on met par-dessus de la chaux, qu'on

s'est procurée peu de temps auparavant en faisant rougir de l'hydrate calcique : on a soin que le volume de cette chaux soit quadruple de celui du sulfide. A quatre lignes au-dessus de la chaux, là où l'arsenic métallique doit se déposer, on étire un peu le tube, afin de n'offrir que le moins de surface possible au métal. On commence par chauffer la chaux jusqu'au rouge, puis on chauffe le sulfide arsenieux, pour que ses vapeurs traversent la chaux rouge, et l'arsenic réduit se dépose dans la portion rétrécie du tube.

Dans cette méthode il faut éviter avec soin, quand on chauffe le sulfide, que ses vapeurs ne chassent la chaux, ce qui arrive toujours quand celle-ci est trop serrée sur lui. Si l'on opère ainsi sur des quantité de sulfide qui dépassent cinq centigrammes, une portion s'échappe sans se décomposer, parce qu'on est obligé d'employer davantage de chaux, et qu'il devient alors difficile de tenir cette dernière rouge sans que le tube se ploie. Le mieux est de se servir, pour chauffer la chaux, de la flamme d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, et de modérer assez la chaleur pour que le verre du tube ne fonde point.

La décomposition du sulfide arsenieux s'opère tout aussi sûrement que par ces méthodes lorsqu'on le mêle, à l'état sec, avec de l'oxalate calcique, et qu'on fait rougir le mélange, sur la lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, dans un tube de verre de petit diamètre, soudé à l'une de ses extrémités. A la vérité, il s'échappe parfois un peu de sulfide, mais la plus grande partie se décompose, et l'arsenic métallique se dépose dans la partie la moins échauffée du tube de verre. Quand on mêle le sulfide arsenieux avec un excès d'oxalate calcique et un peu de carbonate ammoniacal, la réduction de l'arsenic a lieu d'une manière plus complète encore. On n'a pas non plus à craindre, dans ce procédé, que, par l'effet d'un échauffement trop rapide, la masse se soulève, ce qui peut souvent arriver lorsqu'on emploie soit le nitrate calcique carbonisé, soit la chaux pure.

On réussit également très-bien à extraire l'arsenic métallique du sulfide arsenieux, en adoptant la méthode suivante, qui a été proposée par Fischer. On dissout le sulfide dans un excès d'ammoniaque, ce qui laisse indissous le soufre libre avec lequel il pourrait être mêlé : on ajoute ensuite à la liqueur une dissolution de nitrate ar-

gentique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité noir de sulfure d'argent : on sépare ce précipité par la filtration, on ajoute un peu de chlorure sodique à la liqueur filtrée, pour convertir l'arsénite argentique en chlorure argentique, et on l'évapore jusqu'à siccité avec ménagement. La masse sèche se compose d'arsénite et de nitrate sodiques, de chlorure argentique, et du chlorure sodique qui a été mis en excès; on la mêle avec du charbon en poudre, on chauffe le tout dans un tube de verre, comme il a été dit p. 297, et l'on obtient un miroir d'arsenic. Les précautions qu'il faut observer dans cette opération consistent d'abord à ne pas dissoudre le sulfide arsenieux dans une quantité trop faible d'ammoniaque, afin que l'arsénite et plus tard le chlorure argentiques se dissolvent complétement dans ce réactif; ensuite à ne verser dans la dissolution ammoniacale du sulfide que la quantité nécessaire de dissolution de nitrate argentique, parce qu'on s'exposerait, si la masse sèche contenait trop de nitrate sodique, à ce qu'elle détonât lorsqu'en dernier lieu on la chauffe avec du charbon en poudre. Le sulfide arsenieux que le sulfhydrate ammonique précipite des dissolutions d'acide arsenique peut être traité de la même manière ; de l'arséniate argentique se forme dans la dissolution ammoniacale après l'addition du nitrate argentique. Cette méthode peut surtout être employée dans le cas où l'on a rassemblé le sulfide arsenieux sur un filtre dont on ne parvient à en détacher que très-peu, tant il est en petite quantité. On fait alors digérer le filtre dans de l'ammoniaque, et l'on traite la liqueur ammoniacale comme il vient d'être dit.

Lorsqu'on veut déterminer l'acide arsenieux dans une substance organique solide ou en bouillie, ou dans une liqueur à laquelle des substances organiques communiquent une teinte très-foncée, il est nécessaire de traiter la substance par la potasse, comme on doit le faire quand on se propose de convertir l'acide arsenieux en arsénite calcique, et comme il a été dit p. 302. On décolore ensuite la liqueur alcaline au moyen de l'acide nitrique, on la filtre, on la laisse refroidir, on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, et quand elle en est saturée, on laisse se déposer complètement le précipité jaune, ce qui exige un long repos.

Ce précipité jaune, qu'on obtient de liquides organiques par le

Le précipité vert de serin, qu'une dissolution de nitrate cuivrique détermine dans des dissolution d'arsénites alcalins, ne change pas sensiblement de couleur quand la liqueur contient des substances organiques non volatiles. La même chose a lieu aussi pour le précipité que le gaz sulfide hydrique produit dans les dissolutions des arsénites qui ont été rendues acides par une addition d'acide chlorhydrique. Cependant lorsque les dissolutions sont fortement colorées, la couleur jaune du précipité que le gaz sulfide hydrique y fait naître, est difficile à apercevoir.

On admet que, de tous les réactifs qui ont été énumérés, le gaz sulfide hydrique est celui sur lequel on peut le plus compter pour reconnaître l'acide arsénieux lorsque les dissolutions ne sont point foncées en couleur. Il y a cependant des cas où, avec ce réactif, on obtient un abondant précipité jaune dans des dissolutions acides qui ne contiennent aucune trace d'acide arsénieux, ou d'oxydes métalliques en général. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on fait bouillir pendant long-temps de la viande très-chargée de graisse avec une dissolution de potasse, puis qu'on sursature la liqueur alcaline avec de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide nitrique, et qu'ensuite on filtre. De même, lorsqu'on fait bouillir long-temps cette viande avec l'un ou l'autre des deux acides seulement, la liqueur étendue d'eau ensuite, et qu'il est souvent difficile d'obtenir claire par la filtration, donne un précipité jaune abondant par le gaz sulfide hydrique. Le même effet a lieu quand on sursature cette dissolution avec un alcali, qu'on y ajoute du sulfhydrate ammonique, et qu'ensuite on y verse de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle soit devenue acide.

La dissolution de sulfate cuivrique peut être moins encore que le gaz sulfide hydrique, considérée comme un réactif certain pour reconnaître l'acide arsénieux, parce que plusieurs décoctions faiblement colorées de substances organiques peuvent donner, par son moyen, un précipité vert-serin semblable à celui que l'acide arsénieux produit sous son influence, surtout lorsqu'on ajoute une petite quantité d'une dissolution de potasse. Ainsi, par exemple, une décoction de café non brûlé détermine, dans les dissolutions d'une certaine quantité de sulfate cuivrique, après qu'on a ajouté un peu de potasse, un précipité vert dont la teinte a de la ressemblance avec

celle de l'arsénite cuivrique ; cependant la liqueur qui surnage ce précipité est également colorée en vert, et lui-même se dissout dans un excès de dissolution de potasse, en lui donnant une couleur, non pas bleue, mais verte. Le précipité vert qu'une dissolution de sulfate cuivrique et l'addition d'un peu de potasse font naître dans une décoction d'oignon, ressemble encore davantage à l'arsénite cuivrique. Cette circonstance demande d'autant plus à être prise en considération, qu'une dissolution de nitrate argentique détermine aussi dans une décoction d'oignon, quand on ajoute une goutte d'ammoniaque, un précipité jaune, qui est soluble dans l'acide nitrique étendu et dans l'ammoniaque, et qui a quelque ressemblance avec l'arsénite argentique. Cependant la teinte de ce précipité est d'un jaune un peu plus sale que celle de l'arsénite argentique, et il noircit de lui-même par l'effet d'un repos prolongé. Une décoction de café non brûlé ne donne, avec la dissolution de nitrate argentique, qu'un précipité blanc, qui sur-le-champ devient noir par l'addition d'une goutte d'ammoniaque.

Lorsqu'il s'agit de rechercher si une substance organique contient de l'acide arsénieux, on peut choisir entre deux méthodes pour extraire ce dernier de manière à être en état de retirer l'arsenic métallique de la combinaison obtenue, et de se convaincre pleinement de la présence du métal.

L'une des méthodes consiste à précipiter l'acide arsénieux, par le moyen de l'eau de chaux, à l'état d'arsénite calcique ; dans l'autre, on le précipite à l'état de sulfure d'arsenic, par le moyen du gaz sulfide hydrique.

Lorsque la substance organique empoisonnée par l'acide arsénieux forme non pas une dissolution claire, mais une liqueur toute trouble, ou lorsque de petites quantités d'acide arsénieux sont mêlées avec des substances en bouillie ou solides, il faut, avant tout, voir s'il ne se trouve pas de l'acide arsénieux non dissous dans le sédiment de la liqueur ou dans la substance organique en bouillie ou solide. Le peu de solubilité de l'acide arsénieux dans l'eau fait que la plupart des empoisonnemens par cet acide n'ont point lieu avec des dissolutions complètes, mais ordinairement avec la poudre ou de petits grains qu'on mêle à la substance empoisonnée. Pour séparer mécaniquement l'acide arsénieux in-

étendue par la flamme d'une lampe à esprit de vin à double courant d'air. Non loin de ce point, l'arsenic métallique se dépose sous la forme d'un miroir métallique brillant, et quand la quantité en est très-petite, impondérable, sous celle d'une tache brune.

La meilleure manière de faire l'expérience consiste à se servir d'un flacon ordinaire à dégagement, tel que celui qui est figuré page 306. On met du zinc dans ce flacon, et on verse, par l'entonnoir *b*, une petite quantité d'un acide étendu. Il est bon de faire passer le gaz hydrogène qui se dégage à travers un petit tube plein de chlorure calcique, et de le laisser s'écouler de là dans un tube de verre ayant un très-petit diamètre. Quand l'appareil est complètement rempli d'hydrogène, on peut enflammer le gaz à l'orifice du tube et en faire rougir un point; ensuite on verse peu à peu, par l'entonnoir *b*, la liqueur dans laquelle on soupçonne de l'arsenic: si cette liqueur est alcaline, il faut préalablement l'acidifier, en y ajoutant un acide. Quand elle contient beaucoup de substances organiques, comme, par exemple, lorsqu'on fait bouillir l'estomac avec une dissolution de potasse, et qu'ensuite on acidifie la décoction en y ajoutant non de l'acide nitrique, mais de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, il est nécessaire de ne la verser que peu à peu, et en très-petite quantité chaque fois, dans le flacon de dégagement, parce que le gaz hydrogène produit, en se dégageant, une mousse visqueuse qui peut monter dans le tube contenant le chlorure calcique, surtout lorsque le flacon n'a pas une grande capacité. Si le liquide contient réellement de l'arsenic, on voit paraître d'abord une tache brune, puis un miroir métallique d'arsenic, non loin du point rouge du tube.

Quoique, de cette manière, tout l'arsenic d'une dissolution contenant de l'acide arsenieux ou de l'acide arsenique ne soit pas dégagé à l'état de gaz arseniure trihydrique, attendu qu'une partie se sépare sous forme métallique, ce qui rend la méthode inapplicable aux analyses quantitatives, elle peut cependant faire découvrir, de la manière la moins équivoque, les plus petites traces d'arsenic dans des liquides où la recherche de cette substance par le gaz sulfide hydrique présente des difficultés. En effet, s'il s'agit de dissolutions parfaitement pures, limpides et exemptes de mélanges organiques, l'appareil de Marsh révèle la présence de

proportions d'arsenic si faibles, qu'à peine l'œil s'apercevrait-il du sulfide arsenieux que la dissolution de sulfide hydrique y ferait naître.

Il est nécessaire que l'acide sulfurique, quand c'est lui qu'on emploie pour dégager le gaz hydrogène, soit exempt d'acide arsenieux, ce dont on acquiert aisément la conviction lorsque le gaz dégagé par lui ne dépose pas d'arsenic en brûlant.

Il faut aussi que le zinc employé à ces sortes de recherches ne serve point pour d'autres expériences subséquentes, car de l'arsenic métallique s'étant précipité à sa surface, il pourrait donner lieu à un dégagement de gaz arséniure trihydrique.

Mais quelque estimable que soit cette méthode pour découvrir de petites quantités d'arsenic, il y a cependant un point de vue sous lequel elle donne un résultat incertain. Une liqueur qui contient de l'antimoine à l'état d'oxyde dégage également, lorsqu'on la traite par du zinc et par un acide, un gaz hydrogène chargé d'antimoine, que la chaleur décompose, comme elle fait du gaz hydrogène arsenieux, et qui donne alors un miroitement antimonial ayant beaucoup d'analogie avec celui de l'arsenic métallique. A la vérité, quand la quantité d'antimoine est très-petite, la tache n'est pas brune, comme il arrive en pareil cas avec l'arsenic; mais ce n'est point là cependant une différence caractéristique. Si l'on chauffe le miroir d'arsenic dans le tube où il s'est formé, il se volatilise; mais autant en arrive à celui de l'antimoine, quoique celui-ci exige une chaleur plus forte. Il n'y a presque pas d'autre moyen de distinguer les deux métaux l'un de l'autre, en pareil cas, que de les traiter par l'acide nitrique ou l'eau régale, et de faire passer dans les dissolutions un courant de gaz sulfide hydrique, qui précipite, de la première, l'acide arsenieux à l'état de sulfide arsenieux, et de la seconde, l'antimoine à celui de sulfure antimonique : mais l'expérience ne peut point être faite sur de très-petites quantités.

[Depuis la publication de ce livre, la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement est devenue le sujet de nombreuses et importantes investigations. A la suite d'une affaire judiciaire qui a fixé à un haut degré l'attention publique, plusieurs chimistes français s'étant livrés à la discussion attentive des avantages

et des vices que peuvent avoir les méthodes suivies jusqu'alors dans les expertises médico-légales, ont été conduits soit à proposer des procédés nouveaux, soit à apporter des modifications profondes aux procédés déjà connus et employés pour constater l'existence de cette redoutable substance.

Ces travaux, auxquels les garanties qui résultent d'un débat contradictoire n'ont pas manqué, ayant été soumis au jugement de l'Académie des sciences de Paris, une commission, composée de MM. Thénard, Dumas, Boussingault et Regnault, a été chargée de leur examen. Cette commission a entrepris elle-même une longue série d'expériences dans le but de résoudre les principales questions qui se rattachent à la recherche médico-légale de l'arsenic; de sorte que le rapport remarquable que fit, en son nom, M. Regnault doit désormais servir de guide aux chimistes chargés de la difficile mission d'éclairer les tribunaux dans les accusations d'empoisonnement par ce corps.

Bien que le chapitre qui précède fasse déjà mention de quelques-uns des procédés conseillés par les chimistes français et par la commission de l'Institut, nous avons cru qu'il était utile de reproduire ces procédés dans cette note additionnelle, afin de conserver à ces travaux la filiation et l'ensemble qui contribuent à augmenter leur valeur et leur importance.

Dans les cas d'empoisonnement par l'acide arsenieux, la recherche de cette substance par l'expert peut se diviser en trois principales opérations :

1° La concentration de la substance vénéneuse par suite de la destruction des matières animales qui l'accompagnent;

2° La volatilisation de cette substance au moyen de l'appareil de Marsh perfectionné;

3° L'examen du produit volatilisé et la constatation des principaux caractères de l'arsenic.

Chacune de ces opérations, étant d'une grande importance, exige des soins minutieux : si le produit soumis à l'analyse n'a pas été convenablement préparé, si, par exemple, la matière animale suspecte n'a pas été entièrement détruite, l'appareil de Marsh, donnera, alors même que cette matière ne contiendrait pas d'arsenic, des indications qui induiront en erreur un chimiste peu

expérimenté; ou bien, si cette matière est réellement empoisonnée, ces indications, se trouvant compliquées par les caractères véritables de l'arsenic, rendront douteuse la présence du poison.

Si, d'un autre côté, les matières à examiner renferment de l'antimoine, du fer, du mercure, ces métaux donneront, avec l'appareil de Marsh, des caractères qui simuleront de prime abord ceux de l'arsenic; il faudra donc que les taches ou les anneaux fournis par l'appareil soient soumis à un examen attentif qui aura pour but d'établir leur véritable nature; la production de ces taches ou de ces anneaux, lesquels peuvent également résulter de la combustion imparfaite des produits soumis à l'essai, ne doit être acceptée que comme rendant tout au plus probable la présence de l'arsenic; elle ne suffit, dans aucun cas, pour conclure à l'existence de ce poison.

Le procédé de concentration de la substance vénéneuse doit être tel, qu'il conserve, autant que possible, toute cette substance, alors même que celle-ci n'existe, dans les matières animales à essayer, qu'en très-petite quantité. « S'il arrive le plus souvent, dit le rapport de l'Académie des sciences, que l'expert découvre facilement l'arsenic dans les alimens qui ont produit l'empoisonnement, ou dans les matières vomies, ou enfin dans celles qui sont restées dans le canal intestinal, il se présente cependant des cas où ces matières manquent entièrement, et où l'on ne peut chercher que le poison qui est passé dans l'économie animale. Cette circonstance se présentera surtout quand le cadavre aura déjà été inhumé et qu'il aura séjourné pendant un certain temps dans la terre. »

M. Orfila a constaté, par des expériences nombreuses, que l'acide arsenieux peut être retrouvé, après la mort, dans le sang, dans les viscères et dans l'urine.

« Pour enlever l'arsenic qui a été ainsi absorbé, il faut faire bouillir pendant plusieurs heures les organes avec de l'eau, et encore ne parvient-on pas à faire cette séparation d'une manière complète : la liqueur résultant de cette ébullition renferme une grande quantité de matière organique en dissolution, et donne une telle quantité de mousse dans l'appareil de Marsh, qu'il est impossible

d'appliquer le procédé direct; il faut de toute nécessité détruire la matière organique en dissolution, mais de manière à ne pas donner lieu à une perte d'acide arsenieux. »

M. Orfila a proposé deux méthodes pour arriver à ce but.

La première consiste à brûler la matière organique par le nitre, et à faire passer, par conséquent, l'arsenic, si elle en renferme, à l'état d'arséniate de potasse. Voici comment on procède :

Si la substance à analyser est un liquide, de l'urine, par exemple, on y fait dissoudre du nitrate potassique et on le fait évaporer à siccité, en ayant soin de bien remuer la masse pour en former un tout homogène.

Si la matière est molle ou solide, comme le foie, la rate, la chair musculaire, etc., on la découpe et on la broie dans un mortier de porcelaine ou de verre, avec le double à peu près de son poids de nitre; le mélange étant réduit en une bouillie épaisse dans laquelle le nitrate potassique se trouve également réparti, on le desséche à une douce chaleur dans une capsule de porcelaine.

Cette opération étant terminée, on chauffe au rouge obscur un creuset de Hesse neuf et on y introduit par petites portions le mélange de matière organique et de nitre.

Si, dès que la première portion projetée dans le creuset a déflagré, le produit de la combustion, au lieu d'être blanc ou grisâtre, reste au contraire noir et charbonneux, sa couleur indiquant que la quantité de nitre est insuffisante pour la combustion complète de la matière animale, il faut ajouter au mélange une nouvelle proportion de nitre, de manière à arriver à une combustion complète.

Lorsque toute la masse a subi la déflagration, son produit se trouve à l'état de fusion dans le creuset; on retire celui-ci du feu, et quand il est assez refroidi pour que la matière ait acquis une consistance molle, on y verse une très-petite quantité d'eau distillée afin de délayer cette matière et de pouvoir la verser dans une capsule de porcelaine : si une partie de la masse saline reste adhérente au creuset, on la détache en y faisant bouillir une petite quantité d'eau qu'on verse ensuite dans la capsule de porcelaine.

On décompose ensuite la masse saline par de l'acide sulfurique

ajouté par petites portions et employé en léger excès. On évapore de manière à chasser entièrement les acides nitreux et nitrique dont la présence dans la matière soumise à l'appareil de Marsh empêcherait le dégagement d'hydrogène et pourrait même donner lieu à des explosions.

Enfin le résidu salin étant repris par l'eau, on introduit dans l'appareil de Marsh la dissolution qui en provient.

« Le second procédé indiqué par M. Orfila consiste à traiter les décoctions aqueuses des viscères par l'acide nitrique pur, à évaporer à sec pour charbonner les matières animales, à traiter le charbon obtenu par l'eau bouillante et à essayer la liqueur dans l'appareil de Marsh. On peut même, et c'est à ce dernier procédé que M. Orfila donne la préférence, carboniser directement les organes par l'acide nitrique. Pour cela, on commence par dessécher les viscères coupés préalablement en petits morceaux, et on les projette par faibles portions dans l'acide nitrique chauffé dans une capsule de porcelaine. Il se dégage bientôt des vapeurs nitreuses abondantes, et les divers fragmens ne tardent pas à se dissoudre. Quand toute la matière a été placée dans la capsule, on continue l'évaporation jusqu'à ce que la substance épaissie dégage tout d'un coup une fumée épaisse. Il faut alors se hâter de retirer la capsule du feu; la carbonisation s'achève d'elle-même. Si la capsule restait plus long-temps sur le feu, il se produirait le plus souvent une déflagration très-vive qui donnerait lieu à une perte notable d'arsenic. Le charbon obtenu est pulvérisé dans un mortier de verre; on le fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, puis on emploie la liqueur dans l'appareil de Marsh. Quand la carbonisation a été bien faite, les liqueurs sont limpides et ne donnent pas de mousse; mais si la carbonisation est incomplète, si le charbon résultant est gras, on obtient une liqueur qui renferme plus ou moins de matière organique et qui donne alors de la mousse dans l'appareil de Marsh.

» La carbonisation par l'acide nitrique a l'inconvénient d'exiger l'emploi d'une grande quantité d'acide; elle en présente un autre beaucoup plus grave, c'est qu'il est souvent impossible, même en apportant les plus grands soins dans la surveillance de l'opération,

d'éviter à la fin de l'évaporation une déflagration très-vive qui peut volatiliser la plus grande partie de l'arsenic (1). »

Une troisième méthode a été proposée par MM. Flandin et Danger; cette méthode est la suivante : on découpe en petits morceaux la portion de viscère ou de chair destinée à l'expertise; on met ces morceaux dans une capsule de porcelaine et on les arrose avec un sixième ou un quart de leur poids d'acide sulfurique concentré et pur. La proportion d'acide sulfurique à employer dépend de l'état de la matière animale; plus cette dernière est fraîche, plus cette proportion doit être forte.

La capsule étant posée sur le feu, la matière animale se liquéfie bientôt, et elle se transforme en un masse noire demi-fluide, qu'on remue continuellement avec une baguette de verre; pour éviter les projections, on place, quand cette liquéfaction est produite, des charbons incandescens dans le pourtour du fourneau, de manière à chauffer la capsule par les bords. On continue de la sorte l'opération jusqu'à ce que la matière ait assez de consistance pour qu'on n'ait plus à redouter ni boursouflement ni projections. Alors on remet du charbon allumé dans le fourneau, et l'on chauffe également sur tous les points à la fois jusqu'à complète évaporation du liquide.

Si le charbon résultant de l'opération est sec et friable, la carbonisation est bonne et la quantité d'acide sulfurique employée est suffisante. Si, au contraire, le charbon est gras et se pulvérise mal, il faut retirer la capsule du feu, la laisser refroidir quelques instants, verser de nouveau sur le charbon une quantité d'acide suffisane pour l'humecter, et recommencer à chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs et que le charbon devienne enfin sec et friable.

On retire la capsule du feu et on la laisse refroidir; puis, au moyen d'un pilon de verre, on réduit le charbon en poudre, et on l'humecte avec de l'eau régale formée de trois parties d'acide nitrique et d'une d'acide chlorhydrique, ces acides étant purs et concentrés. Cette addition d'eau régale a pour résultat de faire

(1) Extrait du rapport de la commission de l'Institut.

passer l'acide arsenieux à l'état d'acide arsenique, état dans lequel il est beaucoup plus soluble. On chauffe de nouveau, en agitant, jusqu'à ce que le charbon redevienne sec. On traite alors par l'eau bouillante ; la liqueur bien limpide, et quelquefois tout-à-fait incolore, est introduite dans l'appareil de Marsh, dans lequel elle ne donne jamais de mousse. « Ce procédé, dit le rapport de la commission de l'Académie des sciences, est beaucoup préférable à la carbonisation par l'acide nitrique ; on est plus maître de l'opération ; on emploie des quantités beaucoup moins grandes de réactifs (considération très-importante), et il n'y a jamais de déflagration. Vos commissaires se sont assurés dans un grand nombre d'expériences qu'en opérant par ce procédé sur deux à trois cents grammes de chair musculaire à laquelle on ajoute seulement un milligramme d'acide arsenieux, on obtenait des taches d'arsenic sur lesquelles on pouvait constater tous les caractères chimiques de cette substance. »

Ce procédé, malgré sa simplicité et sa grande sensibilité, repose sur des réactions offrant, en principe, des inconvéniens qu'il importe de signaler. Si, en effet, on doit exiger que les méthodes employées dans les expertises médico-légales ne laissent aucun doute sur la nature réelle des substances vénéneuses qu'elles séparent, il faut en même temps que ces méthodes, employées par des mains suffisamment habiles, n'amènent jamais la disparition des substances dont elles cherchent à constater la présence. Or, le procédé de carbonisation par l'acide sulfurique, mis en œuvre comme il vient d'être décrit, ne remplit pas cette dernière condition ; il peut en effet produire la volatilisation et par suite la perte d'une quantité plus ou moins grande d'arsenic.

La nécessité où l'on est de chasser, à la fin de l'opération, l'excès d'acide sulfurique oblige à employer une température assez élevée pour réduire, au moins dans quelques circonstances, l'acide arsenieux qui se trouve en contact avec le charbon laissé par la matière animale, et pour volatiliser soit l'arsenic devenu libre, soit l'acide arsenieux non décomposé ou régénéré ; les vapeurs d'acide sulfurique doivent rendre d'ailleurs cette volatilisation plus facile.

Il ne paraît pas possible de conduire la chaleur de manière à éviter entièrement cette chance de perte ; elle doit sans doute di-

minuer beaucoup entre les mains de chimistes qui sont déjà habitués à l'emploi du procédé; mais on peut admettre que, pour les autres, le besoin d'obtenir un charbon sec et friable, les portera à chauffer assez, au moins dans quelques cas, pour volatiliser tout l'arsenic. Un procédé qui, au point de vue théorique, offre un tel inconvénient, fournit des résultats concluans quand ils sont positifs, mais seulement équivoques et douteux quand ils sont négatifs.

Il convient d'ailleurs, dans tous les cas, de modifier ce procédé, ainsi que l'a proposé la commission de l'Institut, en faisant la carbonisation, non pas dans une capsule découverte, mais dans une cornue de verre munie de son récipient. Le charbon qui reste dans la cornue doit être traité par un peu d'acide nitrique, après avoir été bien broyé: on le desséche de nouveau, puis on le traite par de l'eau bouillante, à laquelle on ajoute le liquide qui a distillé et qui a été recueilli dans le récipient.

De plus, si la substance à carboniser renferme beaucoup de chlorures, il est à craindre que l'arsenic soit entraîné à l'état de chlorure d'arsenic pendant la décomposition par l'acide sulfurique, ou après le traitement du résidu charbonneux par l'eau régale; mais on peut retenir ce métal en faisant cette carbonisation dans une cornue munie d'un récipient dont les parois ont été préalablement mouillées avec de l'eau.

Enfin ce procédé offre un autre inconvénient : comme il est difficile que le charbon sulfurique qui reste après la carbonisation ne contienne pas d'acide sulfureux, celui-ci, se trouvant dans la dissolution qu'on introduit dans l'appareil de Marsh, détermine la séparation de l'arsenic à l'état de sulfure, et oblige, par suite, à modifier les procédés qui sont employés pour reconnaître ce corps quand il est obtenu à l'état métallique.

En résumé, l'expert a le choix entre deux procédés de combustion : le procédé par l'acide sulfurique et le procédé par le nitre. Ce dernier, bien exécuté, me semble devoir être préféré; l'arsenic entrant dans une combinaison non volatile, l'arséniate potassique, la perte de ce corps doit être moindre que par le procédé de carbonisation par l'acide sulfurique; si d'ailleurs on craint que quelques portions du mélange, toujours imparfait, de nitre et des matières à brûler, subissent l'action de la chaleur avant celle

du nitre, ce qui occasionerait la disparition d'une partie de l'arsenic, on peut ajouter à ce mélange trois à quatre fois son poids de carbonate sodique desséché, cette addition ayant pour objet de rendre la déflagration moins vive et de produire la fusion, et par suite le contact des matières avant la combustion des produits animaux. Ce procédé, à la vérité, offre l'inconvénient d'introduire dans l'expertise des réactifs chimiques assez nombreux; mais l'inconvénient disparaît si l'expert, ainsi qu'il doit le faire dans tous les cas, prend le soin, avant d'entreprendre son opération définitive dans l'appareil de Marsh, de faire un essai préliminaire en blanc avec toutes les substances dont il fait usage.

En exécutant le procédé de combustion par le nitre tel qu'il a été décrit ci-dessus, sans addition de carbonate sodique, la commission de l'Académie de médecine, qui a fait aussi un travail important sur la question médico-légale de l'arsenic, a obtenu, d'après M. Caventou, son rapporteur, des résultats généralement plus nets par cette méthode que par la carbonisation au moyen de l'acide sulfurique.

Lorsque les matières animales qu'on soupçonne contenir de l'arsenic ont été détruites, on procède à la recherche de cette substance vénéneuse au moyen de l'appareil de Marsh convenablement modifié.

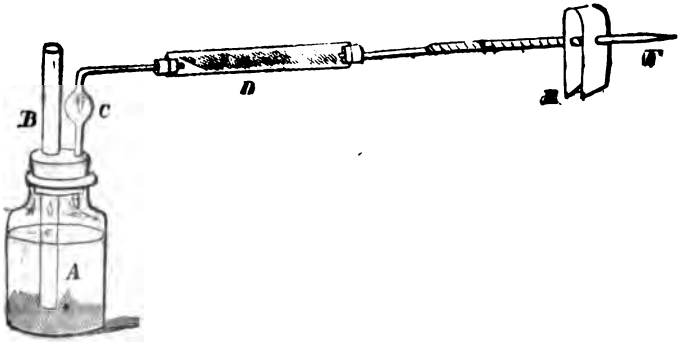
Cet appareil, tel qu'il a été employé d'abord et perfectionné par MM. Liebig et Berzelius, a été décrit précédemment page 311; je n'ai donc à indiquer ici que les modifications nouvelles qu'il a reçues.

On sait que quand le gaz hydrogène se dégage au sein d'une liqueur qui tient en dissolution un composé arsenical soluble dans l'eau, ce gaz est accompagné d'une certaine quantité d'arséniure trihydrique gazeux, dont on peut immédiatement constater la présence par l'une des réactions suivantes :

1° Sa décomposition par la chaleur. En faisant passer le gaz dans un tube de verre chauffé au rouge sombre, l'arséniure trihydrique se décompose en hydrogène, qui se dégage, et en arsenic métallique, qui vient se condenser, sous la forme d'un anneau, à une certaine distance de la partie du tube soumise à l'action de la chaleur.

2° Sa combustion incomplète à l'air. Le jet de gaz hydrogène mélangé d'arséniure trihydrique étant enflammé, l'élément le plus combustible, l'hydrogène, brûle le premier ; de telle sorte que si l'on introduit dans la flamme un corps froid, une plaque de porcelaine par exemple, l'arsenic vient s'y condenser à l'état métallique, en formant des taches miroitantes d'un brun foncé.

L'appareil de Marsh met à profit ces propriétés de l'arséniure trihydrique. La formation de l'anneau métallique doit être préférée d'ailleurs à la production des taches ; elle permet de concentrer en un seul point la majeure partie de l'arsenic volatilisé, et elle rend sensibles des quantités d'arsenic qui ne se manifestent pas ou qui apparaissent d'une manière douteuse par les taches. Aussi la commission de l'Institut a-t-elle donné la préférence à un appareil propre à isoler l'arsenic sous forme d'anneau métallique ; la disposition de cet appareil, qui a été indiquée par MM. Berzelius et Liebig, et qui a reçu de MM. Kœppelin et Kampmann, de Colmar, quelques modifications utiles, est la suivante :



Un flacon à col droit A, à large ouverture, est fermé par un bouchon percé de deux trous. Par le premier de ces trous on fait descendre jusqu'au fond du flacon un tube droit B, de 1 centimètre de diamètre, et dans l'autre on engage un tube de plus petit diamètre C, recourbé à angle droit. Ce tube s'engage dans un autre plus large D, de 3 décimètres environ de longueur, rempli d'amiante. Un tube en verre peu fusible, de 2 à 3 millimètres de diamètre intérieur, est adapté à l'autre extrémité du tube d'amiante. Ce tube, qui doit avoir plusieurs décimètres de longueur, est effilé

à son extrémité F ; il est enveloppé d'une feuille de clinquant, sur une longueur d'environ 1 décimètre.

Le flacon A est choisi de manière à pouvoir contenir toute la liqueur à essayer et à laisser encore un vide du cinquième environ de la capacité totale. Il résulte, d'ailleurs, des essais comparatifs faits par la commission de l'Institut, que lorsqu'il s'agit de rendre sensibles de très-petites quantités d'arsenic, il est avantageux d'opérer, dans l'appareil de Marsh, avec des liqueurs réduites par la concentration à un volume peu considérable.

Le tube de dégagement C est terminé en biseau à l'extrémité qui plonge dans le flacon, et il porte une petite boule en un point quelconque de la branche verticale. Cette disposition n'est pas indispensable, mais elle est commode, parce qu'elle condense et fait retomber dans le flacon presque toute l'eau entraînée, qui est en quantité assez considérable quand le liquide s'est échauffé par la réaction.

L'appareil étant ainsi disposé, on introduit dans le flacon quelques lames de zinc, et une couche d'eau pour fermer l'ouverture du tube de sûreté ; enfin, on y verse un peu d'acide sulfurique. Le gaz hydrogène qui se dégage chasse l'air du flacon. On porte au rouge le tube, dans la partie qui est enveloppée de clinquant, au moyen de charbons placés sur une grille. Un petit écran empêche le tube de s'échauffer à une distance trop grande de la partie entourée de charbons. On introduit ensuite le liquide suspect par le tube ouvert, au moyen d'un entonnoir effilé, de manière à le faire descendre le long des parois du tube, afin d'éviter que de l'air ne soit entraîné dans le flacon. Si le dégagement de gaz se ralentit après l'introduction de la liqueur, on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique, et l'on fait marcher l'opération lentement et d'une manière aussi régulière que possible.

Si le gaz renferme de l'arsenic, celui-ci vient se déposer, sous forme d'anneau, en avant de la partie chauffée du tube. On peut mettre le feu au gaz qui sort de l'appareil, et essayer de recueillir des taches sur une soucoupe de porcelaine. On en obtient en effet quelquefois quand on ne chauffe pas une partie assez longue du tube, ou lorsque celui-ci a un trop grand diamètre.

Avant d'employer le procédé qui vient d'être décrit, et dont la

description est textuellement extraite du rapport de la commission de l'Institut, on peut employer avec avantage, comme moyen de concentration de la matière arsenicale, le procédé de M. Lassaigne.

Ce chimiste a proposé, au lieu de décomposer par la chaleur ou d'enflammer le gaz qui se dégage de l'appareil de Marsh, de faire passer ce gaz à travers une dissolution bien neutre de nitrate argentique. Cette dissolution est placée dans une éprouvette, ou mieux dans un appareil condenseur à boules de M. Liebig : l'arséniure trihydrique réagit sur le nitrate d'argent; il se précipite de l'argent métallique, et la liqueur renferme de l'acide arsenieux en dissolution; on doit continuer long-temps le dégagement d'hydrogène, afin de bien absorber tout le composé arsenical avec lequel il peut être mélangé. On détruit ensuite ce qui reste de nitrate argentique dans la dissolution, en précipitant l'argent, à l'état de chlorure, par l'acide chlorhydrique; on obtient ainsi, par filtration ou par décantation, une liqueur qui, étant évaporée, donne l'acide arsenieux, facile à reconnaître par les épreuves ordinaires. La commission de l'Institut a reconnu que ce procédé retenait complètement l'arsenic; employé comme moyen de concentration, il fait découvrir le métal dans des liqueurs qui en renferment une quantité assez petite pour que l'appareil de Marsh modifié, comme il a été indiqué ci-dessus, employé directement, n'en manifeste pas la présence. Mais il faut bien se garder de regarder l'existence de l'arsenic comme prouvée par le fait seul que la dissolution du nitrate argentique se trouble pendant qu'elle est traversée par le courant de gaz; si, en effet, le zinc contient un peu de soufre, ou l'acide sulfurique un peu d'acide sulfureux, il se formera du sulfide hydrique, et par suite un précipité noir de sulfure d'argent; dans certains cas, il y aura dépôt d'argent métallique, par des gaz carburés et même par l'hydrogène pur, si l'appareil est exposé à la lumière pendant l'opération. La présence de l'arsenic ne sera donc prouvée qu'autant qu'on parviendra à isoler ce corps, en employant la liqueur même dans l'appareil de Marsh précédemment décrit, et à constater ensuite les différentes réactions qui le caractérisent.

Enfin M. Jacquelain a fait connaître récemment une méthode nouvelle pour extraire l'arsenic d'une matière animale empoisonnée; une partie de cette méthode peut servir d'appendice utile

au procédé adopté par la commission de l'Institut pour isoler l'arsenic sous forme métallique.

M. Jacquelain place en effet à la suite du tube, dans lequel doit se décomposer l'arséniure trihydrique, un appareil laveur à boules à moitié rempli d'une dissolution de chlorure aurique : le tube à décomposition est en verre peu fusible ; il a 4 décimètres environ de longueur et 3 millimètres de diamètre ; on l'enveloppe vers son milieu d'une feuille de clinquant, et on le chauffe au rouge, dans cette partie, au moyen d'une lampe à alcool : l'arsenic s'y dépose à l'état métallique ; mais comme une portion de l'arséniure trihydrique échappe toujours à la décomposition par la chaleur, ce gaz est absorbé et détruit par le chlorure aurique, qui forme de l'acide arsenieux, tandis que l'or se précipite à l'état métallique.

Pour reconnaître et même pour doser cet arsenic, on réduit l'or du chlorure excédant par l'acide sulfureux ; on chasse l'excès de ce gaz, en faisant bouillir la liqueur, qu'on filtre ensuite, et qu'on distille jusqu'à siccité, dans une cornue en verre munie d'un récipient ; on décompose ainsi une petite quantité de sel d'or qui n'a pas été réduite par l'acide sulfureux.

On lave ensuite la cornue avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique ; on réunit cette liqueur au produit distillé, puis on soumet le tout à un courant de gaz sulfide hydrique ; l'excès de ce gaz étant chassé par l'ébullition, on lave à l'eau chaude, par décantation, le précipité qui s'est formé ; on le recueille sur un petit filtre, et on le sèche à 100 degrés. Dans cet état, le sulfide arsenieux est propre à subir les épreuves ordinaires, c'est-à-dire qu'il peut être converti successivement en arsenic, en acide arsenieux, en arséniate d'argent.

Il est évident que la réduction de la dissolution d'or, de même que celle du nitrate argentique, ne prouve pas l'existence de l'arsenic ; car l'acide sulfureux, le gaz sulfide hydrique, le phosphure trihydrique et d'autres gaz opèrent cette réduction d'une manière tout aussi facile que le gaz arsenical.

Maintenant que les diverses méthodes qu'on peut employer avec sûreté pour concentrer et pour isoler l'arsenic ont été indiquées, il reste à mettre en œuvre les procédés qui doivent constater que le produit obtenu à l'état métallique sous forme de taches ou sous

forme d'anneau présente bien réellement les principaux caractères distinctifs de l'arsenic ; nous avons vu que si les matières animales soupçonnées contiennent un composé antimonial, de l'émétique par exemple, elles fourniront, par l'emploi des méthodes de concentration et d'isolement qui ont été décrites, des caractères qui se confondront, à quelques différences près, avec ceux qui appartiennent à l'arsenic : il est donc indispensable, une fois l'arsenic obtenu à l'état métallique, de rechercher les propriétés physiques et chimiques qui distinguent ce métal de l'antimoine ; on devra donc constater successivement :

1° Sa volatilité ; en chauffant l'anneau métallique produit dans le tube à décomposition, cet anneau devra se déplacer sous l'influence de la chaleur. On sait que, dans les mêmes circonstances, l'antimoine ne se volatilise pas.

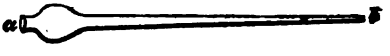
2° Son changement en une poudre blanche volatile, l'acide arsenieux, quand on chauffera le tube, ouvert aux deux bouts, dans une position inclinée.

L'antimoine donne aussi une poudre blanche, mais cette poudre est infiniment moins volatile.

3° En chauffant un peu d'acide nitrique ou d'eau régale dans le tube, on fera passer l'arsenic à l'état d'acide arsenique très-soluble dans l'eau; la liqueur, évaporée à siccité avec précaution dans une petite capsule de porcelaine, donnera un précipité rouge brique quand on versera dans la capsule quelques gouttes d'une dissolution bien neutre de nitrate argentique.

L'antimoine, traité de la même manière, laisse un résidu jaunâtre, insoluble dans l'eau ; ce résidu n'éprouve aucun changement par son contact avec le nitrate argentique.

4° Après ces épreuves, on peut isoler de nouveau l'arsenic à l'état de métal. Pour cela, il suffit d'ajouter une petite quantité de flux noir dans la capsule où l'on a fait la précipitation par le nitrate argentique, de dessécher la matière et de l'introduire dans un petit tube dont une des extrémités *b* est effilée, et dont on ferme l'autre extrémité *a* à la lampe, après l'introduction de la matière.



On fait tomber la matière dans la partie évasée, et l'on porte celle-

ci à une bonne chaleur rouge; l'arsenic passe à l'état métallique et vient former, dans la partie très-étroite du tube, un anneau qui présente tous les caractères physiques de l'arsenic, même quand il n'existe que des quantités très-petites de cette substance.

On peut ajouter à ces caractères l'odeur alliacée que répand l'acide arsenieux ou l'arsenic quand on en fait tomber quelques parcelles sur un charbon incandescent. Ce dernier essai peut être fait avec l'anneau métallique fourni par la réduction de l'arséniate argentique au moyen du flux noir.

Au moyen des procédés qui viennent d'être décrits, on arrive à découvrir sûrement la présence de l'arsenic, alors même que ce corps n'existe dans les matières animales qu'en très-minime quantité : des expériences nombreuses ont prouvé que un millionième d'acide arsenieux est facilement accusé, dans la liqueur qu'on examine, en ayant recours à la formation des taches; l'emploi du nitrate argentique ou du chlorure aurique, comme moyen de concentration, et la production de l'anneau métallique rendent sensible une quantité d'arsenic encore plus petite. E. P.]

21. ACIDES DU CARBONE.

1° ACIDE CARBONIQUE, $\ddot{C}$.

L'acide carbonique constitue, à l'état de pureté, un gaz incolore, inodore, qui n'est point combustible, et qui ne peut non plus entretenir ni la combustion d'autres corps, ni la respiration. Ce gaz est plus pesant que l'air atmosphérique, propriété qui permet de le faire couler, presque comme un liquide, d'un vaisseau dans un autre; cependant, à l'instar de tous les gaz, il se mêle assez promptement avec l'air atmosphérique. Il rougit le papier de tournesol bleu et imbibé d'eau; mais la couleur rouge qu'il lui communique disparaît à l'air. L'acide carbonique se dissout dans l'eau; mais quand on laisse la dissolution exposée long-temps à l'air, ou qu'on la fait bouillir, l'acide qu'elle contient se dissipe presque en totalité. La dissolution de l'acide carbonique dans l'eau rougit le papier de tournesol bleu, comme fait l'acide gazeux, et la couleur rouge disparaît également à l'air. L'*eau de chaux*, l'*eau de baryte* et l'*eau de strontiane* y produisent des précipités blancs de

carbonates calcique, barytique et strontianique : cependant, quand on ne met qu'une petite quantité d'eau de chaux dans la dissolution, le précipité disparaît si l'on vient à remuer la liqueur, et, lors même que sa quantité est plus considérable, il se dissout dès qu'on ajoute davantage de dissolution d'acide carbonique.

Parmi les sels auxquels l'acide carbonique donne naissance, ceux qui ont pour base un alcali sont solubles dans l'eau, tant à l'état neutre, qu'à celui de sursels. Mais les combinaisons neutres de l'acide carbonique avec des terres et des oxydes métalliques proprement dits sont insolubles dans l'eau; c'est ce qui fait que les dissolutions des sels terreux et métalliques sont précipitées par des dissolutions de carbonates alcalins. Lorsque, dans cette décomposition, l'acide carbonique ne se combine point avec la base, il se dégage en faisant effervescence, et la base se sépare. Ce cas a lieu, par exemple, quand on précipite des sels aluminiques neutres par des carbonates alcalins. Les dissolutions des carbonates alcalins donnent des précipités, non-seulement par les sels terreux, mais même par quelques terres, comme par l'*eau de chaux*, l'*eau de baryte* et l'*eau de strontiane*.

Les carbonates alcalins qui contiennent un excès d'acide sont moins solubles dans l'eau que les sels correspondans neutres. Les dissolutions de bi-carbonates alcalins ne produisent pas de précipité dans celles de quelques sels terreux et métalliques, où les carbonates neutres en font naître. C'est ce qui arrive surtout aux dissolutions de la magnésie (p. 33).

Les dissolutions aqueuses des carbonates sont décomposées par tous les acides solubles dans l'eau; l'acide carbonique se dégage avec effervescence. Quand la quantité du carbonate est très-peu considérable, il ne se fait pas d'effervescence, parce qu'alors l'acide carbonique mis à nu reste en dissolution dans l'eau. Lorsque le carbonate est plus abondant, ou même en très-grande quantité, les premières gouttes d'acide qu'on verse dans la liqueur ne produisent qu'une faible effervescence, souvent à peine appréciable; ce phénomène tient à ce qu'alors l'acide carbonique mis en liberté se combine avec la portion non encore décomposée du sel, et forme avec elle un sur-carbonate. Il faut donc ajouter peu à peu à la dissolution du carbonate assez d'acide pour la décomposer complète-

ment, et de cette manière l'acide carbonique se dégage en donnant lieu à une effervescence, qui elle-même devient peu à peu de plus en plus forte. Lorsqu'au contraire on verse une petite quantité de la dissolution du carbonate dans celle de l'acide, il se manifeste dès le premier instant une vive effervescence.

Tous les carbonates insolubles dans l'eau sur lesquels on verse de l'acide libre, après les avoir réduits en poudre, se décomposent avec dégagement de gaz acide carbonique, et se dissolvent dans l'acide, lorsque leur base forme avec ce dernier une combinaison soluble. Il résulte de là qu'après le dégagement complet de l'acide carbonique le carbonate insoluble ne peut plus être précipité de la dissolution acide par de l'ammoniaque qu'on y verse; cependant l'ammoniaque peut y produire un précipité quand la base du sel est précipitable par elle des dissolutions de ses sels solubles dans l'eau; mais alors le précipité n'est constitué que par la base seule. Ce caractère distingue tous les précipités produits par les carbonates alcalins de ceux qui sont déterminés par d'autres sels alcalins dont les acides forment, comme l'acide carbonique, des combinaisons insolubles avec les terres et les oxydes métalliques. Lorsqu'on verse une dissolution de carbonate potassique ou sodique dans une dissolution de chlorure barytique ou de chlorure calcique, ou dans celle d'autres sels barytiques et calciques solubles, et qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique le précipité qui s'est formé, ce dernier ne reparaît plus par la sursaturation de la liqueur avec de l'ammoniaque. Mais quand, au lieu de carbonate alcalin, on prend un phosphate alcalin, par exemple, et qu'on fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique le précipité déterminé par ce dernier sel, la sursaturation de la liqueur avec de l'ammoniaque reproduit un précipité de phosphate barytique ou calcique.

L'effervescence qui accompagne la décomposition des carbonates n'a point d'odeur bien caractéristique. Lorsqu'on décompose ces sels par l'acide sulfurique affaibli, et qu'on tient au-dessus du vase une baguette de verre qu'on a trempée dans l'ammoniaque, on n'aperçoit pas de nuages blancs. L'acide carbonique qui se dégage diffère par-là d'autres acides gazeux que l'acide sulfurique chasse avec effervescence de leurs combinaisons.

Quelques carbonates insolubles ne dégagent point d'acide car-

bonique dans certaines circonstances, lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique. C'est ce qui arrive surtout aux combinaisons existantes dans la nature de l'acide carbonique avec la magnésie et la chaux (spath amer, dolomite), ainsi qu'avec l'oxyde ferreux (fer spathique), combinaisons qui, dans le premier instant, ne font pas du tout effervescence lorsqu'on verse dessus de l'acide chlorhydrique concentré, sans les avoir réduites en petits morceaux; mais elles se décomposent quand on les chauffe avec cet acide, et elles font aussi effervescence lorsqu'on les pulvérise avant de les soumettre à son action. Le carbonate barytique, celui surtout qu'on rencontre dans la nature, n'éprouve également presque aucune décomposition de la part de l'acide nitrique ordinaire; cependant, dès qu'on étend l'acide d'eau, ce sel s'y dissout avec effervescence.

Les carbonates neutres ayant pour base un alcali fixe ne perdent pas leur acide carbonique par la calcination. Les surcarbonates alcalins fixes ne perdent non plus par-là que leur excès d'acide carbonique, et se convertissent en carbonates. La calcination ne décompose également point les carbonates barytique et strontianique. Le carbonate calcique, soumis à une très-forte calcination, dans un petit creuset en platine, sur une lampe à esprit de vin à double courant d'air, ne perd qu'une faible partie de son acide carbonique; mais lorsqu'on chauffe de même l'hydrate calcique, ou quand, le carbonate étant arrivé au rouge obscur, on fait passer dessus des vapeurs d'eau, l'acide carbonique peut en être expulsé entièrement, bien qu'il faille une chaleur beaucoup plus forte pour le chasser du carbonate calcique. Les autres carbonates abandonnent tout leur acide carbonique quand on les calcine, et ils le perdent même à une température qui n'est pas très-élevée. Les acides ou les oxydes agissant comme acides, qui sont insolubles dans l'eau, tels que l'acide silicique, l'acide titanique, l'acide tantalique, l'oxyde stannique, etc., et qui, par conséquent, ne peuvent point dégager l'acide carbonique des dissolutions des carbonates, le chassent des carbonates alcalins quand on les fait fondre avec ces sels.

Les carbonates alcalins qu'on calcine fortement, après les avoir mêlés avec du charbon en poudre, perdent leur acide carbonique,

qui est converti par le charbon en oxyde carbonique, lequel s'échappe sous forme gazeuse.

Les carbonates neutres solubles dans l'eau colorent fortement en bleu le papier de tournesol rouge. Les dissolutions des sur-carbonates produisent aussi le même effet, mais à un degré bien moins prononcé.

Les carbonates sont très-faciles à distinguer des autres sels par le dégagement de gaz acide carbonique inodore que, solubles ou non dans l'eau, ils produisent avec effervescence quand on les traite par des acides solubles.

2° Acide oxalique, $\dddot{C}$.

L'acide oxalique forme des cristaux qui, exposés à l'air chaud, perdent une partie de leur eau de cristallisation, et tombent en farine. Il est soluble dans l'eau; ses cristaux pétillent quelquefois en s'y dissolvant. Il se dissout aussi dans l'alcool. La dissolution aqueuse est fortement acide. Lorsqu'on chauffe l'acide cristallisé, une partie se volatilise sans avoir éprouvé de décomposition, et se rassemble en un sublimé cristallin, tandis qu'une autre est convertie en gaz acide carbonique, en oxyde carbonique, et en acide formique.

L'acide oxalique ne forme des sels solubles dans l'eau qu'avec les alcalis et un petit nombre d'oxydes métalliques, tels que l'oxyde stannique, l'oxyde chromique, l'alumine, l'oxyde ferrique, etc. Les oxalates alcalins neutres sont plus solubles que les suroxalates. Les combinaisons de l'acide oxalique avec la plupart des terres et des oxydes métalliques sont, les unes tout-à-fait insolubles, les autres fort peu solubles. Cependant elles se dissolvent toutes dans les acides forts, quoiqu'on soit souvent obligé d'employer une assez grande quantité de ces derniers pour opérer leur dissolution.

L'oxalate calcique est, de tous ces sels, le plus insoluble dans l'eau. Aussi peut-on découvrir les moindres traces d'acide oxalique dans une dissolution neutre, en y versant un peu d'une dissolution de *chlorure calcique*, ou d'un autre sel calcique neutre. Il se produit alors un précipité blanc, d'oxalate calcique, qui, lorsque l'acide oxalique est peu abondant, ne se sépare qu'après un assez

long espace de temps, ou avec le secours de la chaleur. Ce précipité, quoique soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique, ne se dissout cependant point dans de petites quantités de ces acides. L'oxalate calcique est moins soluble encore (p. 29) dans l'acide oxalique, l'acide acétique et autres acides organiques; ce qui fait qu'une dissolution d'acide oxalique ou de bi-oxalate potassique suffit déjà pour déterminer un précipité dans les sels calciques neutres. Un précipité se produit également de suite quand on verse de l'*eau de chaux* dans une dissolution d'acide oxalique, et il n'est même pas besoin pour cela d'ajouter un excès du réactif. Mais ce qui caractérise le mieux la manière dont l'acide oxalique se comporte à l'égard de la chaux, c'est qu'un précipité blanc d'oxalate calcique est produit, même dans la dissolution du sulfate calcique, sel très-peu soluble, non-seulement par les dissolutions des oxalates neutres, mais encore par celles des sur-oxalates, et même par celle de l'acide oxalique : le trouble ne paraît pas de suite, mais seulement au bout de quelques instans. C'est à ce caractère surtout qu'on distingue l'acide oxalique des autres acides qui forment des sels peu solubles ou insolubles avec la chaux, puisqu'il n'existe point d'autre acide qui produise, du moins aussi rapidement, un précipité dans les dissolutions de sulfate calcique.

Il n'y a qu'une dissolution d'acide paratartrique qui, en pareille circonstance, produise, dans une dissolution de sulfate calcique, un précipité de paratartrate calcique; cependant ici le précipité se manifeste plus tard, au bout seulement d'un quart d'heure, et il a une apparence plus cristalline. Les précipités d'oxalate calcique sont insolubles dans les dissolutions de chlorure ammonique.

Une dissolution d'*acétate plombique* produit sur-le-champ un abondant précipité blanc, d'oxalate plombique, qui est très-peu soluble dans l'acide oxalique libre, mais qui l'est dans l'acide nitrique, et ne se dissout point dans l'ammoniaque.

Une dissolution de *nitrate argentique* détermine sur-le-champ un précipité blanc et abondant d'oxalate argentique, qui n'est point dissous par l'acide oxalique libre. Ce précipité est même un peu difficile à dissoudre dans l'acide nitrique; il est plus soluble dans l'ammoniaque,

L'acide oxalique produit de suite, dans une dissolution de *nitrate mercureux*, un précipité d'oxalate mercureux.

Les dissolutions des oxalates alcalins neutres, de même que celles des sur-oxalates et celle aussi de l'acide oxalique, déterminent, dans les dissolutions neutres, et même dans les dissolutions acides d'un très-grand nombre d'autres sels ayant pour base une terre ou un oxyde métallique, des précipités dont il a été parlé en traitant de la manière dont chaque base se comporte avec les réactifs.

La dissolution de l'acide oxalique et les dissolutions de tous les oxalates dans un acide libre, par exemple, dans l'acide chlorhydrique, réduisent plus facilement que les acides organiques une dissolution de *chlorure aurique* avec laquelle on les fait bouillir. Lorsque le chlorure aurique existe en grande quantité dans la dissolution, le gaz acide carbonique produit par la décomposition de l'acide oxalique se dégage avec effervescence pendant l'ébullition (p. 143).

Quand on ajoute de l'acide oxalique à une dissolution ferrique, et qu'ensuite on verse un excès d'ammoniaque dans la liqueur, tout l'oxyde ferrique se précipite, comme il arrive toujours quand on verse de l'ammoniaque dans des dissolutions de sels ferriques dont l'acide, à l'état de pureté, est volatil. Mais si, au lieu d'ammoniaque pure, on emploie du carbonate ammoniacal ou du carbonate potassique en excès, la liqueur reste claire et rouge, et ce n'est qu'au bout d'un très-long espace de temps que le carbonate potassique donne lieu à un précipité; la plus grande partie de l'oxyde ferrique demeure d'ailleurs dissoute. A la faveur de l'ébullition, l'oxyde ferrique se précipite assez bien, mais pas d'une manière complète. Le carbonate sodique, mis en excès dans une dissolution qui contient de l'acide oxalique, ne précipite également point l'oxyde ferrique dans les premiers momens; cependant la liqueur se trouble plus tôt qu'elle ne le fait, dans la même circonstance, par les carbonates ammoniacal et potassique. Le précipité n'est toutefois pas de l'oxyde ferrique pur; il est plus pesant et d'une teinte plus jaunâtre. Par l'ébullition, l'oxyde ferrique se précipite assez bien, mais pas complètement.

Si l'on verse une dissolution concentrée d'acide oxalique sur du *suroxyde de manganèse* pulvérisé, du *suroxyde plombeux*, ou du *suroxyde plombique*, du gaz acide carbonique ne tarde pas à se dé-

gager avec effervescence. Le même effet a lieu quand ce sont des dissolutions de sur-oxalates qu'on verse sur les sur-oxydes; mais les dissolutions des oxalates neutres ne le produisent qu'après qu'on a ajouté un peu d'acide chlorhydrique à la liqueur.

Lorsqu'on fait chauffer modérément de l'acide oxalique cristallisé ou des oxalates avec de l'*acide sulfurique* concentré, et que, s'il s'agit d'oxalates, on emploie un peu plus d'acide sulfurique qu'il n'en faut pour saturer la base, un dégagement rapide de gaz acide carbonique et de gaz oxyde carbonique a lieu avec effervescence. Quand l'expérience se fait dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, le gaz qui se dégage brûle avec une flamme bleue, à l'orifice du tube, dès qu'on y met le feu. Si l'on recueille ce gaz sur l'eau, dans un tube de verre soudé à l'un de ses bouts, et qu'on l'y agite avec un peu d'eau et de potasse pure, il y en a la moitié à peu près qui se trouve absorbée; le reste consiste en gaz oxyde carbonique qui, lorsqu'on y met le feu, brûle avec une flamme bleue, plus vivement qu'il ne faisait avant d'avoir été débarrassé du gaz acide carbonique. Si, au lieu d'une dissolution de potasse, c'est avec de l'eau de chaux qu'on agite le gaz dégagé pendant l'opération, cette liqueur se trouble beaucoup. Le liquide qui reste après qu'on a fait chauffer l'acide oxalique ou l'oxalate avec de l'acide sulfurique concentré n'est point coloré : s'il a pris une teinte noire ou brune, on doit conclure de là que l'acide oxalique ou l'oxalate n'était point pur, mais contenait une matière organique. Lorsque cette dernière est abondante, on remarque aussi une odeur d'acide sulfureux, après avoir chauffé pendant long-temps l'acide oxalique ou l'oxalate avec l'acide sulfurique; c'est la meilleure manière de constater la pureté de l'acide oxalique et des oxalates. Quand, au lieu d'employer l'acide sulfurique concentré ordinaire pour faire cette expérience, on prend de l'*acide sulfurique fumant*, alors le dégagement de gaz acide carbonique et de gaz oxyde carbonique s'opère même à froid si l'oxalate est sec, ou si l'acide oxalique a perdu par efflorescence une partie de son eau de cristallisation.

Tous les oxalates se décomposent, mais diversement, lorsqu'on les fait rougir. Les oxalates neutres des alcalis fixes, les oxalates barytique, strontianique et calcique, se convertissent en carbonates neutres, avec dégagement de gaz oxyde carbonique. Si la calcina-

tion a lieu dans une petite cornue, et qu'on mette le feu au gaz qui se dégage, il brûle avec une flamme bleue. Le carbonate qui reste pour résidu devrait être blanc ; mais il a toujours une couleur grisâtre, même lorsque l'oxalate était aussi pur que possible : cette coloration tient, ou à ce qu'on ne peut pas purifier parfaitement l'oxalate, ou peut-être à ce qu'en se dégageant, une petite portion du gaz oxyde carbonique perd une partie de son carbone. Lorsqu'on fait rougir des oxalates alcalins impurs, comme, par exemple, le sel d'oseille existant dans le commerce, le résidu est souvent noir. Si la calcination de l'oxalate calcique s'exécute à une très-forte chaleur, le carbonate calcique restant abandonne une partie de son acide carbonique.

Les suroxalates alcalins que l'on fait rougir se convertissent en carbonates neutres, tandis qu'il se dégage un mélange d'une grande quantité de gaz oxyde carbonique avec une petite quantité de gaz acide carbonique.

L'oxalate ammonique, quand on le fait chauffer, donne, outre de l'eau, de l'ammoniaque, du carbonate ammoniacal, du gaz oxyde carbonique et du gaz cyanogène, un corps particulier, l'*oxamide*, qui est volatil et peu soluble dans l'eau.

Les combinaisons de l'acide oxalique avec les bases qui ne sont pas susceptibles de s'unir à l'acide carbonique, ou dont les carbonates perdent très-facilement leur acide carbonique par la calcination, éprouvent, quand on les fait rougir, une décomposition dont le résultat est que les bases restent seules, pendant qu'il se dégage des volumes égaux de gaz oxyde et de gaz acide carboniques. Ici se rangent les oxalates magnésique, aluminique, manganeux, chromique, titanique, etc.

Les combinaisons de l'acide oxalique avec des oxydes métalliques réductibles par l'oxyde carbonique subissent, quand on les calcine, une décomposition qui a pour effet de mettre le métal en évidence, à l'état de régule, et de dégager du gaz acide carbonique seulement : c'est ce qui arrive aux oxalates ferreux, ferrique, niccolique, cobaltique, cuivrique, etc. Cependant la décomposition n'est pas complète dans la plupart des cas.

L'acide oxalique et les oxalates se distinguent tellement, sous forme solide, par la manière dont ils se comportent avec l'acide

sulfurique, et, dans leurs dissolutions, par les réactions qu'ils exercent avec une dissolution de sulfate calcique, qu'on ne saurait les confondre avec d'autres substances.

3° Acides organiques non nitrogénés.

Le carbone et l'oxygène, en combinaison avec l'hydrogène, produisent une longue série d'acides, qu'on a coutume d'appeler *acides organiques* non azotés. Ces acides forment avec les bases des sels qui diffèrent de ceux auxquels les acides inorganiques donnent naissance, principalement parce que, quand on les chauffe dans une petite cornue, ils donnent les mêmes produits que d'autres substances organiques exemptes de nitrogène, et laissent un résidu qui contient du charbon libre, auquel il doit une couleur noire.

Le nombre de ces acides organiques est assez considérable, et beaucoup d'entre eux ne sont pas complètement connus, eu égard à leurs propriétés, parce qu'ils n'ont été jusqu'ici produits qu'en trop faible proportion, ou extraits en trop petite quantité aussi des substances qui les renferment dans la nature.

Comme ils se composent tous des mêmes principes constituans, unis seulement en des proportions diverses, on a beaucoup de peine, et, dans beaucoup de cas même, il est impossible de les distinguer au moyen des réactifs, surtout quand on n'en a que de faibles quantités à sa disposition, ainsi qu'il arrive fréquemment. Ce n'est que par des recherches sur la capacité de saturation, et à l'aide d'une analyse élémentaire quantitative, qu'on parvient à les distinguer sûrement les uns des autres. Nous verrons, à la fin du second volume, comment on doit s'y prendre dans ces recherches.

Cependant quelques-uns de ces acides se rencontrent plus fréquemment que d'autres dans les analyses chimiques, parce qu'ils ont de l'importance sous le point de vue, soit technique, soit scientifique. Les uns se trouvent dans le commerce; les autres prennent naissance dans un grand nombre d'opérations chimiques; on peut donc s'en procurer une certaine quantité pour les recherches d'analyse qualitative.

Ceux-là seront les seuls dont j'indiquerai brièvement la manière de se comporter avec les réactifs, et la marche qu'il faut suivre

pour, à l'aide de ces agens, les distinguer les uns des autres. On peut les diviser en deux classes, ceux qui ne sont pas susceptibles de se volatiliser à la chaleur sans subir une décomposition, et ceux qui ont la facilité de se volatiser complètement, ou presque complètement, sans être décomposés.

A. Acides organiques non volatils.

A l'état de liberté, combinés seulement avec de l'eau, ils noircissent beaucoup quand on les chauffe, et après avoir été rougis dans un petit verre à réaction, ils laissent un résidu considérable de charbon libre. Leurs sels noircissent également beaucoup par l'action de la chaleur. Ceux qu'ils forment avec les alcalis fixes, la baryte, la strontiane et la chaux se convertissent ainsi en un mélange de carbonates et de charbon.

Lorsqu'à la dissolution aqueuse de ces acides organiques non volatils on en ajoute une d'un *sel ferrique*, l'oxyde ferrique ne peut point être précipité par l'ammoniaque ou par d'autres bases solubles, soit pures, soit à l'état de carbonates; la dissolution demeure parfaitement claire. Il ne se produit un précipité d'oxyde ferrique que quand on n'a point mis une suffisante quantité de l'acide organique non volatil. La présence des acides organiques non volatils empêche également l'*alumine* et beaucoup d'oxydes métalliques d'être précipités par les alcalis; seulement il y a besoin alors d'une quantité d'acide organique supérieure à celle qui est nécessaire pour empêcher la précipitation de l'oxyde ferrique. La présence des oxydes métalliques, quand il ne se trouve pas d'acides organiques non volatils dans leurs dissolutions, ne peut guère être reconnue qu'à l'aide du sulfide hydrique, ou, après que la liqueur a été saturée au moyen de l'ammoniaque, par le sulfhydrate ammonique. Pour reconnaître celle de l'alumine, en pareille circonstance, il faut évaporer la dissolution jusqu'à siccité, faire rougir le résidu, afin de détruire l'acide organique, et traiter ce qui reste par l'acide chlorhydrique : on peut alors trouver l'alumine dans la dissolution, en ayant recours aux réactifs ordinaires.

Les acides organiques non volatils se distinguent de ceux qui sont volatils par la manière particulière dont, en présence de

l'oxyde ferrique, leurs dissolutions se comportent avec celle du cyanure ferroso-potassique.

Lorsqu'on a dissous de l'oxyde ferrique dans un acide organique ou inorganique volatil, et qu'on ajoute à la liqueur une dissolution de cyanure ferroso-potassique, il se précipite du bleu de Prusse, alors même qu'on a préalablement rendu la dissolution ferrique basique, en y ajoutant un peu d'ammoniaque, mais pas assez pour y faire naître un précipité d'hydrate d'oxyde; si l'on ajoute assez d'ammoniaque pour précipiter complètement l'hydrate d'oxyde ferrique, l'addition du cyanure ferroso-potassique fait naître un précipité rouge-brun foncé d'un sel ferrique basique, précipité qui a lieu constamment lorsqu'on traite du bleu de Prusse par l'ammoniaque.

Si, au contraire, on verse, dans une dissolution ferrique quelconque, un acide organique non volatil, comme de l'acide tartrique, paratartrique, citrique ou malique, et qu'ensuite on ajoute de l'ammoniaque en très-petite quantité, de manière à ne faire que rendre un peu basique la dissolution ferrique, l'addition du cyanure ferroso-potassique ne précipite point de bleu de Prusse, et si l'on ajoute un grand excès d'ammoniaque il ne se précipite rien, la dissolution reste claire; ce n'est que quand il y a trop peu d'acide organique volatil qu'on voit apparaître une couleur brune, mais point de précipité. La précipitation du bleu de Berlin n'a lieu qu'autant qu'on a rendu la liqueur acide, en y ajoutant un acide quelconque, même un acide organique non volatil. Les mêmes phénomènes se manifestent aussi lorsque les acides organiques non volatils sont combinés avec de l'oxyde ferrique de manière à produire des sels basiques solubles, et qu'on ajoute du cyanure ferroso-potassique aux dissolutions; il ne se produit point alors de bleu de Prusse; mais il s'en forme si la combinaison était neutre ou acide.

Les substances non acides, non volatiles et solubles, comme le sucre, se comportent de même que les acides organiques non volatils.

Mais les acides phosphorique et arsenique exercent aussi les mêmes réactions lorsqu'on dissout dans l'ammoniaque leurs combinaisons avec l'oxyde ferrique; la liqueur ne change point par l'addition du cyanure ferroso-potassique, et ce n'est qu'après les avoir

sursaturées par le moyen d'un acide qu'on voit se produire du bleu de Prusse.

a. Acide tartrique, $4C + 4H + 5O$.

Contenant de l'eau, cet acide forme de gros cristaux qui ne subissent aucune altération à l'air et n'y perdent pas leur eau. Il est très-soluble dans l'eau et se dissout aisément aussi dans l'alcool.

L'acide tartrique forme avec les alcalis des sels qui sont beaucoup plus solubles à l'état neutre qu'à celui de sursels. Les surtartrates n'acquièrent pas plus de solubilité par l'addition d'une plus grande quantité d'acide tartrique. L'acide acétique et autres acides organiques ne contribuent pas non plus à les rendre plus solubles. Mais ils sont dissous par des acides inorganiques forts, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ; ils le sont même aussi par l'acide oxalique. Les combinaisons de l'acide tartrique avec les terres alcalines sont insolubles, ou peu solubles ; mais un excès d'acide tartrique les dissout aisément. La même chose a lieu pour celles avec la plupart des oxydes métalliques, parmi lesquelles il n'y a que celles qui constituent des bases faibles avec lesquelles cet acide produise des sels très-solubles, déliquescens.

J'ai déjà fait connaître (p. 2 et 4) la manière dont l'acide tartrique se comporte avec les dissolutions de potasse ; elle est très-caractéristique. Au reste, les dissolutions d'hydrate potassique et de carbonate potassique ne valent rien pour découvrir de petites quantités d'acide tartrique, attendu qu'il suffit d'en mettre un léger excès pour ne point obtenir un précipité de bitartrate potassique. Il convient beaucoup mieux, alors, d'employer des dissolutions saturées à froid de chlorure, de nitrate, ou de sulfate potassique neutre dont un excès même n'empêche pas la formation d'un précipité de bitartrate potassique, pourvu toutefois que la quantité de la liqueur ne se trouve pas accrue au point qu'il devienne possible à ce dernier sel de s'y dissoudre.

Il a déjà été dit (p. 2) que le bitartrate potassique est soluble dans les dissolutions des alcalis purs et des carbonates alcalins, ainsi que dans les acides forts. Une dissolution de bisulfate potassique, à laquelle on en ajoute une d'acide tartrique, que ce soit d'ailleurs en

grande abondance ou avec plus de restriction, ne donne pas de dépôt de bitartrate potassique, ou du moins il ne s'en produit qu'un fort insignifiant dans certains cas où l'on mêle beaucoup d'acide tartrique avec très-peu de bisulfate. Au contraire, la dissolution de sulfate potassique fait naître, dans celles des tartrates neutres solubles, un précipité de bitartrate potassique, qui cependant se redissout lorsqu'on ajoute un excès du réactif.

Une dissolution de *chlorure calcique*, ou d'un autre sel calcique soluble, ne produit, même au bout d'un long espace de temps, aucun précipité dans celle de l'acide tartrique ; cependant, si l'acide a été saturé avec une base, par exemple, avec de l'ammoniaque, il s'en forme un abondant et blanc de tartrate calcique. Une dissolution de *sulfate calcique* ne trouble pas celle de l'acide tartrique, même au bout d'un laps de temps fort long. L'*eau de chaux*, ajoutée à une faible quantité d'acide tartrique, en proportion telle, qu'elle prédomine et que la liqueur bleuisse le papier de tournesol rouge, donne sur-le-champ lieu, à froid, à un précipité de tartrate calcique, qui se dissout complètement dans une petite quantité d'une dissolution de chlorure ammonique, mais non dans l'ammoniaque pure. Ces phénomènes ont lieu alors même que l'eau de chaux est étendue d'un volume d'eau égal au sien.

Quand on ajoute une dissolution d'acide tartrique à une dissolution de chlorure calcique, et ensuite de la dissolution de potasse, celle-ci, pourvu que la quantité n'en soit pas considérable, précipite du tartrate calcique à la température ordinaire ; mais un excès de dissolution de potasse redissout complètement le précipité, et la liqueur redevient claire. Cependant, si alors on la chauffe, elle se trouble fortement, parce que du tartrate calcique s'en sépare, et, si ce dernier est abondant, la liqueur peut même se prendre en gelée par l'ébullition. Après le refroidissement, le précipité disparaît complètement, et le liquide est aussi limpide qu'avant qu'on le chauffât. On peut reproduire ces phénomènes aussi souvent qu'on le juge convenable avec la même liqueur.

Une dissolution d'*acétate plombique* produit sur-le-champ dans celle de l'acide tartrique un précipité abondant de tartrate plombique, qui n'est pas soluble, même dans une très-grande quantité

d'eau : ce précipité se dissout facilement et complètement lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque.

Une dissolution d'acide tartrique, versée dans celle de *nitrate argentique*, ne la trouble que quand on ajoute assez d'ammoniaque pour saturer l'acide ; alors il se produit un précipité blanc, de tartrate argentique, qui se dissout avec facilité dans un excès d'ammoniaque. Une dissolution de tartrate potassique neutre produit sur-le-champ un abondant précipité blanc, de nitrate argentique, qui, par l'ébullition, se réduit complètement en argent métallique, ce qu'on n'observe pas au même degré avec le précipité déterminé par le tartrate ammonique.

La dissolution d'acide tartrique produit sur-le-champ un précipité blanc dans celle du *nitrate mercureux*.

L'acide tartrique libre ne réduit pas le *chlorure aurique*, même à la faveur de l'ébullition. Au bout d'un très-long espace de temps on ne trouve qu'une quantité insignifiante d'or qui se soit séparée avec une couleur jaune. Cependant, lorsqu'on ajoute un excès de dissolution de potasse, l'or se précipite de suite, sous la forme d'une poudre noire très-fine.

Quand on verse de l'*acide sulfurique* concentré sur des cristaux d'acide tartrique, ou d'un tartrate, ceux-ci ne se colorent point à froid ; mais, au bout d'un laps de temps assez long, l'acide sulfurique finit par dissoudre l'acide tartrique ; toutefois il demeure incolore ; mais, par l'action de la chaleur, il brunit de suite, et il finit par se colorer en noir très-foncé, avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide sulfurique fumant dissout également à froid les cristaux d'acide tartrique sur lesquels on le laisse long-temps séjourner, en remuant souvent ; et même au bout d'un espace de temps assez long, il ne brunit que très-faiblement à froid ; si on le chauffe, il brunit, quoique avec plus de lenteur que l'acide non fumant, dégage l'odeur de l'acide sulfureux, et finit par devenir noir. Lorsque ce sont des cristaux de tartrate qu'on fait chauffer avec l'acide sulfurique fumant, celui-ci ne brunit pas, il demeure incolore.

Lorsqu'on chauffe l'acide tartrique, la première impression de la chaleur le convertit en un liquide incolore, qui brunit à une température plus élevée, et qui enfin se charbonne, en exhalant des vapeurs très-piquantes. L'odeur de ces vapeurs ressemble à celle

des vapeurs qui se produisent quand on chauffe du sucre. Le charbon qui reste est en très-petite quantité. Plusieurs tartrates ayant des oxydes métalliques pour bases répandent également, quand on les brûle, une odeur de caramel, mais beaucoup plus faible que celle à laquelle l'acide donne lieu. On ne remarque pas cette odeur en chauffant les tartrates alcalins.

La manière dont l'acide tartrique se comporte avec les dissolutions de potasse, et même celle du tartrate potassique avec ce réactif, le distinguent tellement, qu'on ne saurait le confondre avec aucun des acides dont il a été question jusqu'ici. L'odeur particulière qu'il exhale en se détruisant au feu sert aussi à le caractériser.

b. Acide paratartrique, $4C + 4H + 5O$.

Contenant de l'eau, l'acide paratartrique forme des cristaux qui, chauffés modérément, se réduisent en une poudre blanche, et perdent la moitié de leur eau. Abandonnés à l'air, à la température ordinaire, ces cristaux ne subissent aucun changement. L'acide est moins soluble que l'acide tartrique dans l'eau et dans l'alcool.

Comme l'acide tartrique, l'acide paratartrique forme, avec les alcalis, des sels qui sont beaucoup plus solubles à l'état neutre qu'à celui de sursels. Les sels qu'il produit avec les terres alcalines sont insolubles ou peu solubles, mais ils se dissolvent dans un excès d'acide.

Les dissolutions de *potasse* se comportent avec l'acide paratartrique à peu près comme avec l'acide tartrique. Le précipité de biparatartrate potassique se produit dans les mêmes circonstances que celui de bi-tartrate, seulement avec plus de rapidité, parce qu'il est beaucoup moins soluble. Le meilleur moyen de découvrir de petites quantités d'acide paratartrique consiste à prendre des dissolutions saturées à froid de chlorure, de nitrate ou de sulfate neutre potassique, dont on peut même ajouter un excès à celle de l'acide. Le surparatartrate potassique est, comme le bi-tartrate, soluble dans les alcalis purs et les carbonates alcalins, ainsi que dans les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique. Voilà pourquoi une dissolution de bi-sulfate potassique ne fait pas naître de précipité de surparatartrate potassique dans celle de l'acide paratartrique,

mais en produit un dans celle des paratartrates neutres, lorsqu'on ne l'ajoute pas en trop grande quantité.

Une dissolution d'acide paratartrique produit presque sur-le-champ un abondant précipité de paratartrate calcique dans une dissolution concentrée de *chlorure calcique* : si cette dernière est étendue, le précipité n'a lieu qu'au bout de quelque temps. Dans une dissolution de *sulfate calcique*, l'acide paratartrique n'occasione pas sur-le-champ de précipité ; mais au bout d'un quart d'heure déjà la liqueur commence à se troubler, et quelque temps après il apparaît un précipité de paratartrate calcique. L'*eau de chaux* versée en excès dans une dissolution d'acide paratartrique, de manière que la liqueur bleuisse le papier de tournesol rouge, produit sur-le-champ, à froid, un précipité de paratartrate calcique, qui est presque insoluble dans une dissolution de chlorure ammonique ; du moins faut-il une quantité considérable de cette dissolution pour en dissoudre une partie.

Si l'on ajoute une dissolution de chlorure calcique à une dissolution d'acide paratartrique, et immédiatement après une dissolution de potasse, il se précipite du paratartrate calcique, qu'un grand excès de dissolution de potasse redissout en partie, mais non en totalité. Ce caractère distingue l'acide paratartrique de l'acide tartrique.

Une dissolution d'acide paratartrique fait naître sur-le-champ dans celle de l'*acétate plombique* un épais précipité blanc, de paratartrate plombique, qui est très-soluble dans l'ammoniaque.

Une dissolution d'acide paratartrique ne produit pas sur-le-champ de précipité dans celle de *nitrate argentique;* mais, au bout de quelque temps il se sépare du paratartrate argentique, sous la forme d'un abondant précipité blanc, si l'on sature l'acide libre avec de l'ammoniaque. Ce précipité est soluble dans un excès d'ammoniaque.

L'acide paratartrique détermine de suite, dans une dissolution de *nitrate mercureux*, un précipité blanc de paratartrate mercureux.

L'acide paratartrique se comporte avec le *chlorure aurique* de la même manière que l'acide tartrique (page 341).

Si l'on verse de l'*acide sulfurique* concentré sur des cristaux d'acide paratartrique ou d'un paratartrate, il dissout un peu d'acide

paratartrique. Cependant, à froid, la liqueur ne se colore point; même au bout d'un long espace de temps; mais si l'on vient à chauffer, l'acide sulfurique se comporte de la même manière qu'avec l'acide tartrique (page 341).

L'*acide sulfurique fumant* ne brunit pas l'acide paratartrique à froid, même au bout d'un long laps de temps, ou du moins ne lui communique qu'une teinte brune extrêmement faible : si l'on chauffe, il se dégage une odeur d'acide sulfureux, mais la liqueur demeure parfaitement incolore, caractère qui distingue l'acide paratartrique de l'acide tartrique. Les paratartrates se comportent de la même manière.

Lorsqu'on chauffe l'acide paratartrique, il se comporte d'une manière qui ressemble beaucoup à celle de l'acide tartrique et de ses sels. Cet acide et plusieurs paratartrates métalliques dégagent la même odeur de caramel que l'acide tartrique.

L'acide tartrique est celui de tous avec lequel on pourrait le plus facilement confondre l'acide paratartrique, surtout à l'égard de la manière de se comporter avec les dissolutions de potasse; mais le second se distingue du premier principalement par la manière dont le précipité produit par l'eau de chaux se comporte avec le chlorure ammonique, et aussi par ses réactions avec le sulfate calcique. Il se rapproche de l'acide oxalique sous le point de vue de sa manière d'agir sur la dissolution de sulfate calcique; mais il en diffère par les phénomènes auxquels il donne lieu quand on le soumet à l'action de la chaleur ou à celle de l'acide sulfurique concentré. A ces deux derniers caractères, il est également facile de distinguer les paratartrates des oxalates.

c. Acide citrique, $4C + 4H + 4O$.

L'acide citrique peut, à l'état de liberté, contenir des quantités diverses d'eau, et se présenter alors tantôt sous la forme de gros cristaux, tantôt sous celle d'une masse non cristalline. Lorsqu'il est pur, il ne subit aucun changement à l'air, et n'y tombe point en déliquescence. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Avec les alcalis, il forme des sels solubles, qu'un excès d'acide ne rend pas moins solubles; avec les terres alcalines et la plupart des oxydes métalliques, il en produit qui sont peu solubles ou insolu-

bles : ceux qu'il forme avec les oxydes métalliques constituant des bases faibles sont très-solubles.

Jamais les dissolutions de *potasse* ne produisent de précipités peu solubles dans celle de l'acide citrique et dans celles des citrates solubles.

Une dissolution d'acide citrique ne fait pas naître de précipité dans une dissolution de *chlorure calcique*. Quand on sature l'acide par l'ammoniaque, il se produit un précipité de citrate calcique si les dissolutions ne sont pas très-étendues. Dans des dissolutions un peu plus étendues, il ne s'en forme pas sur-le-champ à froid ; mais au bout de quelques heures on en voit paraître un de citrate calcique, qui est d'abord peu considérable, et qui augmente avec le temps. Cependant, lorsque, après avoir mêlé ensemble les dissolutions à froid, sans obtenir de précipité, on fait immédiatement bouillir le tout, la totalité du citrate calcique se précipite d'une manière subite. Une dissolution de *sulfate calcique* ne détermine pas de précipité dans celle de l'acide citrique, même au bout d'un long espace de temps et lorsqu'on fait bouillir le mélange. L'*eau de chaux*, versée dans une dissolution d'acide citrique, en assez grande quantité pour que la liqueur bleuisse le papier de tournesol rouge, ne produit, à froid, un précipité très-faible que quand les dissolutions sont fort concentrées et qu'on emploie un grand excès d'eau de chaux : cependant si l'on fait bouillir l'eau de chaux avec l'acide citrique, le tout se trouble beaucoup, et il se dépose un précipité considérable de citrate calcique, dont la plus grande partie se redissout par le refroidissement de la liqueur. Il est nécessaire, pour que ce phénomène ait lieu, que l'eau de chaux se trouve en excès considérable ; dans le cas contraire, si l'on n'emploie qu'assez d'eau de chaux pour sursaturer un peu l'acide, bien que le papier de tournesol rouge bleuisse très-sensiblement, on n'obtient un précipité de citrate calcique, ni à froid ni par l'ébullition. Si l'excès d'eau de chaux est un peu plus considérable, il ne se produit pas de trouble à froid, mais l'ébullition détermine un précipité de citrate calcique, qui disparaît complètement par le refroidissement ; ce précipité reparaît quand on fait bouillir de nouveau la liqueur, puis disparaît encore dès qu'elle se refroidit ; et l'on peut reproduire le même phénomène jusqu'à ce qu'une

grande partie de la chaux contenue dans l'eau de chaux soit convertie en carbonate calcique par l'influence de l'air atmosphérique.

Lorsqu'on verse dans une dissolution de chlorure calcique, d'abord une dissolution d'acide citrique, puis une dissolution de potasse, il survient un précipité de citrate calcique, qui ne change pas par l'ébullition.

L'acide citrique fait naître sur-le-champ, dans une dissolution d'*acétate plombique*, un précipité abondant de citrate plombique, qui est peu soluble dans l'ammoniaque. La solubilité du précipité dans cet alcali est plus grande quand on a employé un excès considérable d'acide citrique.

Une dissolution de *nitrate argentique* n'est point troublée par l'acide citrique : si l'on sature l'acide avec de l'ammoniaque, il se forme un précipité blanc, de citrate argentique, qui est soluble dans un excès d'ammoniaque.

L'acide citrique détermine sur-le-champ, dans une dissolution de *nitrate mercureux*, un précipité de citrate mercureux.

L'acide citrique se comporte avec la dissolution de *chlorure aurique* comme le fait l'acide tartrique (page 341).

L'*acide sulfurique* concentré dissout à froid l'acide citrique et les citrates, sans se colorer, même après un long espace de temps. Quand on agite le mélange, l'acide devient écumeux, à cause du gaz qui se dégage. Cette écume augmente beaucoup par l'action de la chaleur. Le gaz, lorsqu'on y met le feu, brûle avec une flamme bleue, comme le gaz oxyde carbonique ; mais l'acide sulfurique ne se colore pas pour cela, et il ne se dégage point d'odeur d'acide sulfureux. Ce n'est que par une ébullition prolongée que l'acide brunit d'abord, puis noircit ; et alors il se dégage de l'acide sulfureux.

L'*acide sulfurique fumant* dissout l'acide citrique à froid, sans produire d'écume et sans changer de couleur : par l'effet de la chaleur il se dégage un gaz, qui brûle également avec une flamme bleue. Après une ébullition prolongée, l'acide sulfurique noircit, avec dégagement d'acide sulfureux.

Lorsqu'on chauffe l'acide citrique, il se fond en un liquide incolore, puis il brunit et noircit, en répandant des vapeurs acides très-

piquantes, dont l'odeur ne ressemble point à celle du caramel. Le charbon qui reste n'est pas aussi volumineux que celui que laisse l'acide tartrique.

L'acide citrique, à l'état de liberté, se reconnaît très-facilement à la manière dont il se comporte avec l'eau de chaux : on reconnaît également sans peine ses sels à leur réaction avec le chlorure calcique. On peut, à l'aide des dissolutions de potasse, le distinguer des acides tartrique et paratartrique.

d. Acide malique, $4C + 4H + 4O$.

L'acide malique peut difficilement être amené à l'état cristallin ; on l'obtient ordinairement sous la forme d'une masse grenue cristalline. Il tombe en déliquescence à l'air, dont il attire l'humidité, et se convertit en un liquide sirupeux. Il est très-soluble dans l'eau et aussi dans l'alcool.

Avec les alcalis il forme des sels très-solubles, dont un excès d'acide ne diminue pas la solubilité. Ses combinaisons avec la plupart des autres bases sont également solubles.

Les dissolutions de *potasse* ne produisent jamais de précipité peu soluble dans celle de l'acide malique, non plus que dans celles des malates solubles.

Une dissolution de *chlorure calcique* n'est point troublée par celle de l'acide malique, alors même qu'on sature l'acide par l'ammoniaque. Cependant, si l'on ajoute de l'alcool à la liqueur, le malate calcique se sépare sous la forme d'un précipité blanc. Ni la dissolution de *sulfate calcique*, ni même l'*eau de chaux*, celle-ci en excès, ne produisent de précipité dans une dissolution d'acide malique.

La dissolution d'acide malique détermine sur-le-champ, dans celle de l'*acétate plombique*, un abondant précipité de malate plombique qui, par l'ébullition de la liqueur, s'agglomère et devient visqueux comme une résine qu'on a traitée par l'eau bouillante. Le précipité se redissout dans une plus grande quantité d'acide malique, mais reparaît de nouveau dès qu'on sature l'acide libre avec de l'ammoniaque, dont cependant un excès le redissout complètement.

Une dissolution de *nitrate argentique* n'est point troublée par celle de l'acide malique. Quand on sature l'acide libre avec de l'am-

moniaque, il se produit un précipité blanc, de malate argentique, qui, au bout de quelque temps, même à froid, devient noirâtre ou gris. Ce précipité est soluble dans un excès d'ammoniaque.

La dissolution d'acide malique fait naître sur-le-champ un précipité blanc de malate mercureux dans celle du *nitrate mercureux*.

La dissolution de *chlorure aurique* se comporte avec l'acide malique de même qu'avec l'acide tartrique (p. 341).

L'*acide sulfurique* concentré n'est point bruni à froid par l'acide malique et les malates. Par l'effet d'une ébullition prolongée, il devient brun, puis noir, avec dégagement d'une odeur d'acide sulfureux. L'*acide sulfurique fumant* dissout l'acide malique et les malates, à froid, sans se colorer. Il ne se colore pas non plus quand on le fait chauffer; on a beau même prolonger l'ébullition, il ne dégage pas d'odeur d'acide sulfureux et reste incolore. Ce caractère distingue l'acide malique de l'acide citrique (p. 341).

Lorsqu'on chauffe l'acide malique, il entre en fusion, se colore, et dégage des vapeurs acides piquantes, qui n'ont point l'odeur du caramel.

L'acide malique diffère surtout des acides organiques précédens par sa manière de se comporter avec l'eau de chaux et le chlorure calcique.

e. Acide lactique. 6. C. + 10 H. + 5. O.

L'acide lactique ne peut pas être obtenu cristallisé. Parvenu au plus haut degré de concentration, il forme une liqueur sirupeuse, qui se dissout en petites proportions dans l'eau et l'alcool.

Avec les bases, il produit des sels, dont la plupart sont *solubles* dans l'eau et aussi dans l'alcool. Les lactates alcalins cristallisent difficilement.

Les dissolutions de l'acide lactique et des lactates ne produisent jamais de précipités peu solubles dans les dissolutions de potasse.

Ces dissolutions ne sont pas non plus troublées par celles du *chlorure calcique* et des autres sels calciques, même lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque. L'eau de chaux ne produit pas non plus de précipité quand on la fait bouillir avec une dissolution d'acide lactique.

Une dissolution d'*acétate plombique* ne trouble également point

celle de l'acide lactique. Elle ne détermine pas non plus de précipité dans celles des lactates.

Une dissolution de *nitrate argentique* n'est point précipitée par celle de l'acide lactique ; cependant, surtout par l'action de la chaleur, elle acquiert une légère teinte noirâtre, due à de l'argent réduit. Il ne se produit pas non plus de précipité lorsqu'on sature l'acide libre avec de l'ammoniaque.

Une dissolution de *nitrate mercureux* détermine sur-le-champ un précipité blanc, de nitrate mercureux, dans celle de l'acide lactique, du moins quand cette dernière n'est pas trop étendue.

La dissolution de *chlorure aurique* n'est point réduite par l'acide lactique, même lorsqu'on les fait bouillir ensemble. Après l'addition d'un excès de dissolution de potasse, de l'or réduit se précipite, au bout d'un long espace de temps, sous la forme d'une poudre noire.

Une dissolution d'un *sel ferrique* neutre ne produit pas de précipité visible dans celle de l'acide lactique, même lorsqu'on sature l'acide libre au moyen de l'ammoniaque, ou quand on verse la dissolution ferrique neutre dans celle d'un lactate neutre : la liqueur n'acquiert pas non plus une couleur rouge de sang, comme il arrive en pareille circonstance aux dissolutions des acétates et à celles des formiates. Si, après avoir versé de l'acide lactique dans une dissolution d'oxyde ferrique, on ajoute un excès d'ammoniaque, l'oxyde ferrique n'est point d'abord précipité par ce dernier réactif. Sous ce rapport, l'acide lactique ressemble aux autres acides non volatils. Cependant, pour rendre une quantité donnée d'oxyde ferrique imprécipitable par l'ammoniaque, il faut beaucoup plus d'acide lactique que d'acide tartrique, paratartrique, citrique ou malique, et, alors même qu'on a ajouté un grand excès de cet acide, la liqueur, qui, pendant les premiers jours, était demeurée parfaitement claire, dépose de l'oxyde ferrique au bout d'un long espace de temps (quelques semaines). Lorsqu'on a versé dans une dissolution ferrique moins d'acide lactique qu'il n'en faut pour rendre, par sa présence, l'oxyde ferrique imprécipitable par l'ammoniaque, et qu'ensuite on ajoute de l'ammoniaque, la liqueur reste claire, et l'excès d'alcali volatil ne détermine qu'au bout de plusieurs heures

la séparation de l'oxyde ferrique. Sous le point de vue de cette réaction, l'acide lactique se rapproche des acides volatils.

L'*acide sulfurique* concentré s'échauffe beaucoup avec l'acide lactique concentré; il brunit et noircit, en dégageant un gaz inflammable. L'*acide sulfurique fumant* s'échauffe encore davantage, et brunit, en dégageant également un gaz combustible.

L'acide lactique qu'on chauffe entre en fusion; si l'on pousse davantage le feu, il ne peut se volatiser sans qu'une grande partie soit décomposée; il laisse pour résidu une quantité considérable de charbon. L'acide volatil qui se produit par l'action d'une température élevée lui ressemble sous le point de vue de la composition, en ce qu'il contient un atome d'eau de moins que l'acide lactique dans les lactates anhydres. La dissolution de cet acide volatil n'empêche pas (comme tous les autres acides volatils) la précipitation de l'oxyde ferrique par l'ammoniaque; l'oxyde ferrique est rapidement précipité par l'alcali volatil d'une dissolution qui contient cet acide volatil, et il ne tarde pas à se déposer. Les lactates noircissent beaucoup lorsqu'on les chauffe.

L'acide malique est celui de tous avec lequel l'acide lactique a le plus d'analogie; toutefois il en diffère essentiellement par sa manière de se comporter avec l'acétate plombique.

B. Acides organiques volatils.

A l'état de liberté, combiné seulement avec de l'eau, ceux de ces acides qui sont liquides à la température ordinaire se volatilisent complètement, sans laisser beaucoup de charbon. Ceux qu'on peut obtenir à l'état solide laissent souvent, lorsqu'on les chauffe à l'abri du contact de l'air, une très-petite quantité de charbon, surtout s'ils ne sont pas parfaitement purs. Cependant, la quantité de ce charbon est, dans tous les cas, fort inférieure à celle qui se produit par l'action de la chaleur sur les acides organiques non volatils.

Les sels que ces acides produisent avec les alcalis fixes, la baryte, la strontiane et la chaux, se convertissent, quand on les chauffe, en carbonates mêlés avec du charbon; si l'on ménage l'action de la chaleur, la quantité du charbon est très-faible et se réduit presque à rien.

Lorsqu'on ajoute une dissolution *ferrique* à celles de ces acides ou de leurs sels solubles, l'oxyde ferrique peut être précipité tout entier par l'addition d'un excès d'ammoniaque, ou d'une autre base soluble. La même chose arrive quand, au lieu d'une dissolution ferrique, on emploie une dissolution d'alumine ou d'autres oxydes métalliques.

a. Acide succinique, 4 C. + 4 H. + 3 O.

L'acide succinique peut, quand il est pur, être obtenu sous la forme de gros cristaux. Il est peu soluble dans l'eau froide, et l'est beaucoup plus dans l'eau chaude : la dissolution chaude concentrée abandonne, en se refroidissant, une grande partie de son acide, qui cristallise. Cet acide est soluble aussi dans l'alcool, mais presque insoluble dans l'huile de térébenthine. Quand on le chauffe, il brûle avec une flamme bleue non fuligineuse.

Il forme des sels solubles avec la plupart des bases : ceux qu'il produit avec les oxydes métalliques doués de faibles propriétés basiques sont peu solubles ou insolubles : il se comporte donc, sous ce rapport, à l'inverse des acides organiques non volatils.

Une dissolution d'acide succinique ne produit pas de précipité dans une dissolution de *chlorure calcique*, même quand on sature l'acide libre par l'ammoniaque. Les autres sels calciques et l'eau de chaux ne troublent pas davantage cette dissolution.

Une dissolution d'*acétate plombique* produit dans celle de l'acide succinique un précipité, de succinate plombique, qui est insoluble dans un excès tant d'acétate plombique que d'acide succinique.

Une dissolution d'acide succinique ne détermine pas de précipité dans celle de *nitrate argentique*. Au bout d'un certain laps de temps il se sépare un peu de succinate argentique. Quand on sature l'acide libre avec de l'ammoniaque, il apparaît un précipité de succinate argentique, qui se redissout aisément dans un excès d'alcali volatil.

Une dissolution de *nitrate mercureux* produit sur-le-champ un précipité blanc, de succinate mercureux, dans celle de l'acide succinique.

Une dissolution de *chlorure aurique* n'est pas réduite par celle

de l'acide succinique, même avec le secours de la chaleur. Si l'on ajoute un excès de dissolution d'hydrate potassique, il ne s'opère pas non plus de précipitation, même en chauffant la liqueur ; ce n'est qu'au bout d'un certain laps de temps qu'il se forme un dépôt noir, d'or réduit.

Une dissolution d'un *sel ferrique* neutre, qu'on ajoute à une dissolution d'acide succinique, produit, du moins au bout de quelque temps, un volumineux précipité cannelle, de succinate ferrique ; mais l'oxyde ferrique n'est pas complètement précipité par l'acide succinique libre. Cependant, si l'on sature exactement l'acide avec de l'ammoniaque, le précipité devient plus considérable, et la totalité de l'oxyde ferrique se précipite à l'état de succinate ferrique, quand il y a assez d'acide succinique. Ce précipité est insoluble dans l'eau. Lorsqu'on mêle ensemble une dissolution neutre d'un sel ferrique et une dissolution d'un succinate, ce précipité se produit sur-le-champ. Le précipité est dissous par de l'acide libre ; un excès d'ammoniaque le rend plus foncé, moins volumineux, et le convertit en hydrate ferrique pur.

L'*acide sulfurique* concentré dissout à froid l'acide succinique pur, et ne change pas pour cela de couleur. A chaud, il ne brunit et noircit qu'après une ébullition prolongée, en dégageant de l'acide sulfureux.

L'*acide sulfurique fumant* dissout également à froid l'acide succinique pur, sans se colorer : après une ébullition prolongée, il devient brun et noir, avec dégagement d'acide sulfureux.

L'acide succinique, même le plus pur, laisse, quand on le chauffe, un charbon dont la quantité est moindre que celle qu'on obtient des acides organiques non volatils traités de la même manière, mais un peu plus considérable que celle qui résulte de la volatilisation de tous les autres acides organiques volatils.

L'acide succinique peut être aisément distingué des acides organiques dont il a été parlé précédemment, par sa volatilité et par la manière dont il se comporte avec une dissolution ferrique. S'il était mêlé avec des substances étrangères, ces deux caractères pourraient souvent être moins prononcés ; car, alors, l'acide laisse une assez grande quantité de charbon lorsqu'on le chauffe, et les matières étrangères peuvent s'opposer à ce que l'oxyde ferrique

soit précipité par un excès d'ammoniaque. Dans ce cas, on le distingue des acides tartrique, paratartrique et citrique par ses réactions avec le chlorure calcique et l'eau de chaux ; de l'acide malique par celle avec l'acétate plombique et par les propriétés du malate plombique ; enfin de l'acide lactique par sa réaction avec l'acétate plombique et le nitrate argentique.

b. Acide benzoïque, $14C + 10H + 3O$.

L'acide benzoïque forme des paillettes cristallines, ou, après avoir été sublimé, des aiguilles douées d'un grand éclat. A l'état le plus pur, il est inodore ; quand on le chauffe, il fond et exhale des vapeurs qui excitent fortement la toux ; si on l'enflamme, il brûle avec une flamme très-éclatante et fuligineuse. Il est fort peu soluble dans l'eau froide, et se dissout en beaucoup plus grande proportion dans l'eau chaude : la dissolution chaude perd, en se refroidissant, la plus grande partie de son acide, qui cristallise. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool que dans l'eau ; aussi sa dissolution alcoolique saturée devient-elle trouble et lactescente quand on y ajoute de l'eau. Il se dissout en grande quantité dans l'huide de térébenthine, surtout avec le secours de la chaleur : cette dissolution en abandonne également beaucoup lorsqu'elle se refroidit.

L'acide benzoïque forme, avec la plupart des bases fortes, des sels solubles, dont presque tous sont plus solubles dans l'eau que ne l'est l'acide lui-même. Aussi, lorsqu'on ajoute à la dissolution d'un benzoate un acide fort, susceptible de produire une combinaison soluble avec la base du sel, la plus grande partie de l'acide benzoïque se précipite-t-elle, sous la forme d'une poudre blanche, qui rend d'abord la liqueur laiteuse. Ce phénomène est caractéristique pour les benzoates. Avec les bases faibles, l'acide forme des sels qui sont peu solubles ou insolubles dans l'eau.

Une dissolution d'acide benzoïque saturée à froid ne produit pas de précipité dans une dissolution d'*acétate plombique;* mais elle en fait naître un, peu considérable à la vérité, de benzoate plombique, lorsqu'on sature l'acide avec de l'ammoniaque. Ce précipité n'est point soluble dans un excès d'ammoniaque.

Une dissolution de *nitrate argentique* ne produit pas de précipité

dans une dissolution d'acide benzoïque. Cependant, si l'on sature l'acide libre avec de l'ammoniaque, il s'en forme un cristallin, de benzoate argentique, qui est très-soluble dans un excès d'ammoniaque.

Une dissolution de *chlorure aurique* se comporte avec celle d'acide benzoïque comme avec celle d'acide succinique.

Une dissolution d'un *sel ferrique* neutre produit dans une dissolution d'acide benzoïque un volumineux précipité jaune-isabelle, de benzoate ferrique. Si l'on sature exactement l'acide libre avec de l'ammoniaque, la totalité de l'oxyde ferrique se sépare, à l'état de benzoate, quand il y a assez d'acide benzoïque : le précipité est plus volumineux encore que celui de succinate ferrique. Lorsqu'on mêle ensemble les dissolutions neutres d'un benzoate alcalin et d'un sel ferrique, le précipité apparaît sur-le-champ. Les acides libres le détruisent de suite ; ils en opèrent la solution ; mais en même temps l'acide benzoïque se dépose à l'état de poudre blanche, ce qui n'arrive pas quand la quantité du précipité est trop peu considérable, et celle du liquide au sein duquel il se produit trop grande, auquel cas l'acide benzoïque, mis en liberté, demeure dissous. Un excès d'ammoniaque convertit le benzoate ferrique en hydrate ferrique pur, lui fait prendre une couleur moins foncée, et le rend moins volumineux.

L'*acide sulfurique* concentré ne brunit pas l'acide benzoïque à froid, quand celui-ci est pur ; même à chaud, il ne se colore point, et il ne se dégage pas d'acide sulfureux. L'*acide sulfurique fumant* se comporte de même envers l'acide benzoïque pur ; si celui-ci n'est pas pur, l'acide sulfurique concentré le brunit, même à froid.

L'acide benzoïque pur peut être volatilisé en entier ; il ne laisse qu'une très-faible trace de charbon ; s'il n'est pas pur, le résidu de charbon est plus considérable.

L'acide benzoïque est facile à reconnaître à sa volatilité, à sa grande solubilité dans les alcalis, à la manière dont il se comporte avec les dissolutions ferriques, et surtout à la propriété qu'il a d'être précipité par les acides de ses dissolutions alcalines qui ne sont pas trop étendues.

c. Acide acétique, $4C + 6H + 8O$.

L'acide acétique forme un liquide incolore, qui, à l'état de concentration, possède une odeur très-piquante. Combiné avec la quantité d'eau qui est nécessaire à son existence, il cristallise à une basse température. L'alcool le dissout. Il est complètement volatilisable. Ses vapeurs, quand il est concentré, et qu'on y met le feu, brûlent avec une flamme bleue.

Avec la plupart des bases, cet acide forme des sels solubles dans l'eau et aussi dans l'alcool; l'acétate plombique lui-même est soluble dans l'alcool. Il n'y a qu'un très-petit nombre d'acétates neutres qui soient peu solubles.

Une dissolution de *nitrate argentique* n'est point troublée par l'acide acétique libre; mais elle se trouble quand on sature l'acide libre avec de l'ammoniaque, ou qu'on emploie la dissolution d'un acétate neutre. Il se produit alors un précipité cristallin, d'acétate argentique, qui se dissout dans beaucoup d'eau et à l'aide de la chaleur, mais qui se sépare de nouveau de la liqueur par le refroidissement. Ce précipité est insoluble dans un excès d'ammoniaque. Lorsqu'on mêle ensemble des dissolutions d'acétates neutres et une dissolution de nitrate argentique, un abondant précipité d'acétate argentique a lieu sur-le-champ, si les liqueurs ne sont pas trop étendues.

Une dissolution de *nitrate mercureux* détermine sur-le-champ, dans l'acide acétique, un précipité cristallin, d'acétate mercureux, qui se dissout quand on chauffe la liqueur, par le refroidissement de laquelle il cristallise ensuite de nouveau · l'action de la chaleur réduit une partie du mercure, qui donne une couleur un peu grisâtre au précipité. L'acide acétique, même assez étendu, produit ce précipité cristallin avec le nitrate mercureux. Quand on mêle ensemble la dissolution d'un acétate neutre et celle du nitrate mercureux, la formation du précipité d'acétate mercureux s'accomplit d'une manière plus complète encore.

L'acide acétique et les dissolutions des acétates neutres ne réduisent par l'or d'une dissolution de *chlorure aurique*, même lorsqu'on fait chauffer le tout. Mais si l'on ajoute un excès de dissolution d'hydrate potassique, il se produit, au bout de quelque temps, un précipité noir d'or réduit.

Une dissolution d'un *sel ferrique* neutre ne produit pas de changement appréciable à la vue dans l'acide acétique. Cependant, si l'on sature l'acide avec de l'ammoniaque, la liqueur acquiert une couleur rouge de sang assez intense. La même chose arrive quand on mêle ensemble une dissolution d'un acétate neutre et une dissolution d'un sel ferrique également neutre. Les acides libres, à l'exception toutefois de l'acide acétique, détruisent cette couleur rouge de sang, et font reparaître la teinte jaunâtre de la dissolution ferrique. Un excès d'ammoniaque précipite de la dissolution tout l'oxyde ferrique qu'elle contient.

L'*acide sulfurique* concentré, surtout avec l'assistance de la chaleur, dégage des acétates l'acide acétique, qu'on peut reconnaître à son odeur : l'acide ne se colore point alors quand on chauffe. L'*acide sulfurique fumant* dégage, même à froid, l'acide acétique des acétates, avec une violente effervescence ; il ne se colore pas non plus lorsqu'on fait l'expérience à chaud.

Les acétates soumis à l'action de la chaleur se décomposent. Ceux qui ont pour base un alcali ou une terre alcaline se convertissent, par un rapide échauffement, en carbonates mêlés avec du charbon. Les acétates métalliques laissent fort souvent du métal réduit, mêlé avec du charbon, ou si l'oxyde n'est pas facile à réduire, c'est lui qui reste en mélange avec du charbon. Lorsqu'on distille des acétates, on trouve presque toujours, parmi les produits, de l'acide acétique et de l'acétone en proportions diverses ; les acétates à forte base donnent très-peu du premier, et beaucoup du second; l'inverse a lieu pour les acétates à base faible.

L'acide acétique libre est reconnaissable à son odeur et à sa volatilité. On le reconnaît, dans les dissolutions de ses sels, à la manière dont celles-ci se comportent avec les dissolutions ferriques, et, dans les acétates solides, par leur manière d'agir à l'égard de l'acide sulfurique concentré. Cette dernière propriété distingue particulièrement ceux-ci des lactates, qu'on a long-temps regardés comme identiques avec eux, quoique en réalité il y ait fort peu, et même, pour ainsi dire, presque aucune analogie entre ces deux classes de sels.

d. Acide formique, $2C + 2H + 3O$.

L'acide formique est un liquide incolore, d'odeur piquante, mais différente de celle de l'acide acétique. Il est volatil en totalité. Quand il est combiné avec le moins d'eau possible, sa vapeur brûle avec une flamme bleue.

Avec la plupart des bases, il forme des sels solubles dans l'eau. Cependant les formiates sont, en général, moins solubles que les acétates correspondans. Quelques-uns d'entre eux se dissolvent dans l'alcool; mais presque tous y sont insolubles, comme, par exemple, le formiate barytique, tandis que l'acétate barytique est soluble dans l'alcool.

Une dissolution d'*acétate plombique* ne produit pas de précipité dans celle d'un formiate, quand cette dernière n'est point trop concentrée; si l'on ajoute de l'ammoniaque, on obtient un faible précipité.

Une dissolution de *nitrate argentique* produit sur-le-champ, dans la dissolution d'un formiate, un précipité blanc et cristallin, de formiate argentique, qui tarde peu à prendre une teinte foncée, due à de l'argent qui se réduit. Même à froid, la réduction s'opère complètement, avec le temps, et alors une partie de l'argent recouvre les parois du vase d'une couche métallique; mais elle a lieu d'une manière plus rapide avec le concours de la chaleur.

Une dissolution de *nitrate mercureux* produit sur-le-champ, dans les dissolutions des formiates, un précipité de formiate mercureux, qui, au bout de quelques minutes, à froid, devient gris, par un mélange de mercure réduit; au bout d'un certain laps de temps, même à froid, tout le mercure se trouve réduit à l'état métallique; la chaleur accélère beaucoup cette réduction.

Lorsqu'on mêle une dissolution de *chlorure aurique* avec celle d'un formiate, l'or, même à froid, se sépare au bout de quelque temps, à l'état métallique, et couvre les parois du vase d'une couche jaune brillante. Cependant, si l'on ajoute un excès de dissolution d'hydrate potassique avant que la réduction de l'or ait commencé, ce métal se sépare, au bout de quelque temps, sous la forme d'un précipité noir.

Une dissolution d'un sel *ferrique* neutre, dans laquelle on en verse une d'un formiate, prend une couleur rouge de sang sem-

blable à celle que détermine une dissolution d'acétate. Les acides libres détruisent cette couleur. Quand on ajoute de l'ammoniaque, la totalité de l'oxyde ferrique est précipitée de la dissolution.

L'*acide sulfurique* concentré, qu'on fait chauffer avec les formiates, mais seulement à cette condition, dégage, avec effervescence, du gaz oxyde carbonique qui, dès qu'on y met le feu, brûle avec une flamme bleue; l'acide demeure incolore. L'*acide sulfurique fumant* dégage, avec violence, ce même gaz des formiates, même à froid; il ne brunit pas, même quand on le fait chauffer.

Les formiates qui ont pour base un alcali fixe, la baryte, la strontiane ou la chaux, laissent dégager, quand on les chauffe, un gaz qui brûle comme le gaz oxyde carbonique, et ils se convertissent en carbonates mêlés avec du charbon. Ceux dont la base est un oxyde métallique facile à réduire, par exemple l'oxyde cuivrique, l'oxyde plombique, etc., se convertissent en métal pur, avec dégagement de gaz acide carbonique et d'une moindre quantité d'un gaz combustible.

L'acide formique et les formiates ont beaucoup d'analogie avec l'acide acétique et les acétates; cependant on peut les en distinguer sans peine à plus d'un égard, et, en général, l'acide formique est un de ceux qu'on parvient le plus aisément à reconnaître. Il a de commun avec l'acide acétique sa volatilité et sa réaction avec les sels ferriques; mais il en diffère par la manière dont ses sels se comportent avec l'acide sulfurique concentré, et par la facilité extrême avec laquelle se réduisent les formiates mercureux et argentique.

C. Acides organiques nitrogénés.

Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et le nitrogène forment également, en se combinant ensemble, une série d'acides dont on ne connaît cependant pas un grand nombre, et qui se rencontrent principalement dans les substances animales. Je citerai pour exemple l'acide urique et l'acide uro-benzoïque. L'hydrogène manque dans quelques-uns de ces acides. Dans plusieurs, la proportion du nitrogène au carbone est la même que dans le cyanogène; tels sont l'acide fulminique, l'acide cyanique et l'acide cyanurique.

Comme ces acides et leurs combinaisons ne s'offrent que fort rarement dans les recherches analytiques, et que plusieurs d'entre eux n'ont encore été examinés avec soin que par un petit nombre de chimistes, je ne ferai connaître ici ni leurs propriétés ni leur manière de se comporter avec les réactifs.

CHAPITRE II. DES HYDRACIDES.

1. ACIDE CHLORHYDRIQUE, Cl + H.

L'acide chlorhydrique pur est un gaz incolore, qu'on ne peut amener à l'état liquide que par le moyen d'une forte pression et d'un froid considérable. Le gaz chloride hydrique a une saveur acide suffocante, se répand en fumée dans l'air, et n'est point combustible : il se dissout dans l'eau en très-grande quantité et avec violence. La dissolution saturée, qui forme l'acide chlorhydrique liquide concentré, est incolore ; quelquefois cependant elle a une teinte jaunâtre ou jaune, qui est due à des substances organiques et plus rarement à du chlorure ferrique. Elle fume à l'air ; mais elle perd cette propriété lorsqu'on l'étend d'eau. L'acide chlorhydrique a une saveur acide très-forte et corrosive : l'ébullition lui fait perdre la plus grande partie de son gaz chloride hydrique, et lui en enlève d'autant plus qu'il est plus concentré. L'acide chlorhydrique très-étendu ne perd point de gaz chloride hydrique par l'ébullition, qui, loin de l'en dépouiller, peut au contraire le concentrer jusqu'à un certain degré : mais, même lorsque cet acide est fort étendu, il donne naissance à des vapeurs blanches dès qu'on tient au-dessus de sa surface une baguette de verre qui a été trempée dans de l'ammoniaque.

L'*acide nitrique* décompose l'acide chlorhydrique, en lui enlevant son hydrogène : la décomposition s'opère cependant mieux à chaud qu'à froid. Le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique, qu'on appelle ordinairement eau régale, contient donc, après avoir été chauffé, du chlore libre, auquel il est redevable de sa couleur jaunâtre. C'est aussi la présence du chlore qui donne à l'eau régale la faculté de dissoudre l'or et le platine, tandis que les

acides chlorhydrique et nitrique seuls n'attaquent point ces métaux. On reconnaît donc aussi l'acide chlorhydrique à la propriété dont il jouit de dissoudre l'or, après une addition d'acide nitrique, de même que l'acide nitrique se reconnaît aussi à cette propriété, que lui fait acquérir son mélange avec de l'acide chlorhydrique.

L'*acide sulfurique* ne décompose pas l'acide chlorhydrique, même concentré.

Si l'on traite l'acide chlorhydrique par du *suroxyde de manganèse*, du *suroxyde plombeux* ou du *suroxyde plombique*, il se dégage, surtout quand on chauffe le mélange, du chlore gazeux, qu'on reconnaît bientôt à sa couleur, à son odeur et à sa propriété de décolorer le papier de tournesol.

L'acide chlorhydrique forme, avec les oxydes métalliques, des *chlorures métalliques*, que quelques chimistes regardent comme des chlorhydrates quand ils sont dissous dans l'eau. En effet, les métaux dont les oxydes jouent le rôle de base offrent presque toujours, dans leurs combinaisons avec le chlore, les mêmes propriétés que celles qui caractérisent les combinaisons de leurs oxydes avec des oxacides, tant à l'état sec qu'à celui de dissolution aqueuse. C'est pourquoi, dans la première section de ce volume, consacrée à faire connaître la manière dont les bases et leurs sels se comportent avec les réactifs, il a toujours été parlé aussi de chlorures métalliques, quoiqu'il ne fût question, à proprement parler, que d'oxysels.

Il n'y a que les chlorures des métaux dont les oxydes jouent le rôle d'acides, et non celui de bases, qui possèdent d'autres propriétés. Ceux-là forment ordinairement, à l'état de pureté, des liquides volatils; quelquefois cependant ils sont solides ou gazeux. Ils se dissolvent dans l'eau, en se décomposant d'une manière bien manifeste et dégageant beaucoup de chaleur; toujours alors il se forme de l'acide chlorhydrique, et dans la plupart des cas il se produit un oxyde, jouant le rôle d'acide, du corps qui était combiné avec le chlore : il n'y a que quelques circonstances où une partie de ce dernier corps reste sans se dissoudre. Mais la décomposition par l'eau des chlorures volatils ne s'effectue jamais d'une manière telle, qu'indépendamment de l'acide chlorydrique formé,

il y ait aussi du chlore mis en liberté. Le chlorure de tellure, le chlorure de sélénium et le chlorure de soufre sont les seuls qui éprouvent, de la part de l'eau, une décomposition telle qu'une partie du tellure, du sélénium et du soufre soit mise à nu. Parmi ces combinaisons se rangent le chlorure stannique, le chlorure aluminique, le chlorure glucinique, le chloride titanique, le chlorure antimonieux et le chloride antimonique, le chlorure tungstique, le chloride molybdique, le chloride arsenieux, le chlorure tellurique et le chloride tellurique, le chloride sélénique et le chlorure sélénique, le chloride phosphoreux et le chloride phosphorique, le chloride silicique, le chloride borique et le chlorure sulfureux. Dans le nombre de ces composés, le chlorure aluminique, le chlorure glucinique, le chlorure antimonique, le chlorure tungstique, le chloride molybdique, le chlorure tellurique, le chloride tellurique, le chloride arsenieux, le chloride sélénique et le chloride phosphorique sont solides à la température ordinaire de l'air : le chloride borique seul est gazeux ; les autres sont liquides à la température ordinaire, et plusieurs d'entre eux sont extrêmement volatils.

Quelques chlorures volatils ne peuvent point être isolés ; mais ils forment parfois avec les oxydes correspondans du même métal des combinaisons qui ressemblent beaucoup aux chlorures purs, surtout eu égard à leur manière de se comporter avec l'eau. En effet, leur dissolution aqueuse contient, de même que celle des chlorures purs, de l'acide chlorhydrique et l'oxyde du métal, qui se dissout comme acide. Ce n'est que quand on chauffe les vapeurs de ces combinaisons à une température excédant celle sous l'influence de laquelle elles se forment, que les oxydes se séparent, quelquefois après avoir perdu une partie de leur oxygène et être redescendus à un degré inférieur d'oxydation. Tel est le cas du chromate de chloride chromique, du tungstate de chloride tungstique et du molybdate de chloride molybdique ; le premier est liquide, les deux autres sont solides.

Les dissolutions des chlorures métalliques dans l'eau se comportent, avec les réactifs, à peu près de la même manière que l'acide chlorhydrique libre.

Une dissolution de *nitrate argentique*, ou d'un autre sel argenti-

que soluble, produit, dans ces dissolutions, un précipité blanc, de chlorure argentique, qui, en grandes masses, a un aspect caséeux, et qui, par l'action de l'air, devient violet foncé à la surface. Ce précipité est insoluble dans l'acide nitrique étendu ; mais l'ammoniaque le dissout aisément, et les acides qu'on verse dans cette dissolution l'en précipitent de nouveau. Une assez grande quantité d'acide chlorhydrique très-concentré le dissout à l'aide de la chaleur ; mais il se sépare complètement de l'acide par l'addition de l'eau. Les chlorures métalliques solubles, de même que l'acide chlorhydrique libre, peuvent être aisément reconnus à ce précipité; et le nitrate argentique est le plus important des réactifs pour déceler leur présence ; car presque tous les précipités que les dissolutions argentiques déterminent dans les dissolutions d'autres sels sont solubles dans l'acide nitrique étendu, à l'exception du bromate, du bromure, de l'iodate et de l'iodure argentiques, qui, de même que le chlorure argentique, ne se dissolvent pas dans ce réactif. Le chlorure argentique peut être distingué du bromate et de l'iodate argentiques par les moyens qui ont été indiqués précédemment (page 215). Ceux qui servent à le distinguer du bromure et de l'iodure argentiques seront exposés plus loin. Les moindres quantités d'un chlorure métallique dissous ou d'acide chlorhydrique libre peuvent être découvertes au moyen du nitrate argentique : cependant, lorsqu'elles sont très-faibles, ce n'est pas un précipité, mais seulement une teinte opaline, que celui-ci fait naître.

Les seuls précipités qui, à part ceux auxquels le nitrate argentique donne naissance, se forment dans les dissolutions des chlorures métalliques et de l'acide chlorhydrique, sont ceux qui doivent naissance à l'élément acide et non à l'élément basique, comme ceux que déterminent les dissolutions *mercureuses*, et, quand les solutions de chlorures ne sont pas trop étendues, les dissolutions *plombiques* ; car, à l'exception des chlorures argentique, mercureux, plombique et cuivreux, tous les autres chlorures métalliques sont assez solubles dans l'eau : cependant plusieurs chlorures métalliques forment avec des oxydes des combinaisons insolubles dans l'eau. Ces combinaisons sont ordinairement dissoutes par les acides, et l'on reconnaît ensuite la présence du chlorure métallique dans la dissolution en y versant une dissolution de nitrate argen-

tique. On peut se servir d'acide nitrique étendu pour dissoudre la combinaison : cependant il faut alors, quand la chose est praticable, opérer à froid.

Si l'on mêle avec du carbonate potassique ou sodique des chlorures métalliques insolubles ou peu solubles, mais non volatils, par conséquent du chlorure argentique et du chlorure plombique, et qu'on fasse rougir fortement le mélange dans un petit creuset de porcelaine, il se forme un chlorure potassique ou sodique, outre qu'on obtient, si l'on opère sur du chlorure argentique, de l'argent métallique, avec dégagement de gaz oxygène et de gaz acide carbonique, et, si l'on agit sur du chlorure plombique, du carbonate plombique. Vient-on à traiter la masse rougie par l'eau, celle-ci dissout le chlorure potassique ou sodique, avec l'excès de carbonate alcalin; de sorte que si l'on sursature la dissolution avec de l'acide nitrique, elle donne un précipité de chlorure argentique par la dissolution de nitrate argentique. C'est là un moyen de découvrir sûrement la présence du chlore dans les chlorures insolubles ou peu solubles, et de l'en séparer.

Lorsqu'on verse de l'*acide sulfurique* concentré sur les chlorures métalliques à l'état solide, et qu'on chauffe le mélange, la plupart d'entre eux dégagent du gaz acide chlorhydrique, avec effervescence. Les moindres quantités de ce gaz dégagé donnent naissance à des vapeurs blanches lorsqu'on tient au-dessus du vase une baguette de verre trempée dans l'ammoniaque. Si l'expérience a lieu dans un tube de verre blanc soudé à l'une de ses extrémités, on reconnaît que le gaz qui se dégage est incolore. Il n'y a que très-peu de chlorures métalliques qui ne se décomposent point de cette manière quand on les chauffe avec de l'acide sulfurique. Dans ce nombre se rangent principalement le chlorure mercureux, le chlorure mercurique et le chlorure stanneux. Le chlorure mercurique se dissout dans l'acide sulfurique chaud sans se décomposer, et cristallise au sein de la liqueur lorsqu'elle se refroidit. Le chlorure mercureux est converti par l'acide sulfurique chaud en chlorure et en sulfate mercuriques, avec dégagement d'acide sulfureux. Le chlorure stanneux désoxyde l'acide sulfurique.

Les dissolutions concentrées d'autres acides peu volatils ou fixes agissent de la même manière que l'acide sulfurique.

Si l'on broie des chlorures métalliques avec du *chromate* ou du *bi-chromate potassique*, qu'on introduise le mélange dans une cornue tubulée, et qu'on verse dessus de l'acide sulfurique concentré, mais préférablement de l'acide sulfurique fumant, puis qu'on chauffe le tout d'une manière modérée, il passe à la distillation une liqueur rouge de sang. Ce liquide est du chromate de chloride chromique : traité par un excès d'ammoniaque liquide, il donne une dissolution, qui est colorée en jaune par le chromate ammonique.

Lorsqu'on mêle des chlorures métalliques avec du *suroxyde de manganèse*, du *suroxyde plombeux* ou du *suroxyde plombique*, qu'on verse de l'*acide sulfurique* concentré sur le mélange, et qu'on le fait chauffer, il se dégage du gaz chlore, reconnaissable à son odeur caractéristique et à sa couleur. Quand ce gaz se dégage en abondance, il décolore aussi le papier de tournesol humecté.

Plusieurs chlorures métalliques, mais cependant pas tous, se décomposent quand on les fait bouillir long-temps avec un excès d'*acide nitrique*. Du chlore se dégage pendant l'opération, et si l'on évapore ensuite l'acide libre, il reste un nitrate.

La plupart des combinaisons du chlore avec les métaux dont les oxydes jouent le rôle de bases, ne se décomposent point quand on les fait rougir au feu en les garantissant du contact de l'air. Mais un très-grand nombre d'entre elles subissent, lorsqu'on les fait rougir à l'air, une décomposition partielle, qui est ordinairement déterminée par l'humidité atmosphérique ; dans ce cas, il se forme de l'oxyde et se dégage de l'acide chlorhydrique : le résidu est alors plus ou moins insoluble dans l'eau. Les chlorures des métaux alcalisables, de même que les chlorures barytique et strontianique, n'éprouvent pas ce changement. Le chlorure calcique n'est décomposé que dans une très-faible proportion. Les chlorures des métaux alcalisables subissent bien plus facilement une volatilisation partielle quand on les chauffe au contact de l'air que quand on les chauffe dans des vaisseaux clos.

Les chlorures métalliques, tant solubles qu'insolubles, se reconnaissent au *chalumeau* de la manière suivante, d'après Berzelius. On en prend une petite quantité, qu'on joint à un bouton fondu d'oxyde cuivrique et de sel de phosphore, après quoi on

dirige la flamme sur le tout : le bouton s'entoure alors d'une belle flamme bleue. Il faut choisir, pour cette expérience, un sel de phosphore qui soit exempt de chlorure sodique ou de tout autre chlorure.

L'acide chlorhydrique libre et les chlorures métalliques solubles produisent avec la dissolution de nitrate argentique une réaction tellement particulière, qu'on ne saurait les confondre avec les autres substances dont il a été question précédemment. Les chlorures métalliques insolubles se reconnaissent très-facilement pour tels au chalumeau, ou bien on sépare le chlore qu'ils contiennent en les faisant fondre avec un carbonate alcalin.

2. ACIDE BROMHYDRIQUE, $Br + H$.

L'acide bromhydrique pur est un gaz qui a beaucoup de ressemblance avec le gaz chloride hydrique. Le gaz bromide hydrique répand à l'air des vapeurs blanches, qui sont plus épaisses que celles auxquelles le gaz chloride hydrique donne naissance. Il est décomposé par le gaz chlore, qui lui enlève son hydrogène et met en liberté le brôme : celui-ci se montre alors sous la forme de vapeurs rougeâtres, ou, s'il est en quantité plus considérable, se précipite en gouttelettes de la même couleur. Le gaz bromide hydrique est extrêmement soluble dans l'eau. La dissolution est incolore, et, soit concentrée, soit étendue, elle ressemble à l'acide chlorhydrique liquide, concentré ou étendu. Cependant lorsque le gaz bromide hydrique contient du brôme libre, l'acide liquide a une couleur rougeâtre obscure.

La dissolution concentrée de gaz bromide hydrique dans l'eau dégage du gaz bromide hydrique quand on la fait bouillir : cet effet n'a point lieu lorsqu'on opère sur une dissolution étendue. L'acide bromhydrique chargé de brôme perd par l'ébullition son brôme, ainsi qu'une partie du gaz bromide hydrique, et il reste un acide étendu, sans couleur.

Une dissolution de *chlore* dans l'eau, ou un courant de gaz chlore, colore l'acide bromhydrique liquide en rouge, parce que du brôme se trouve mis en liberté. L'*acide nitrique* n'agit point rapidement sur l'acide bromhydrique ; mais quand on fait chauf-

fer le mélange, il y a sur-le-champ du brôme mis à nu, et l'on obtient ainsi un liquide semblable à l'eau régale. *L'acide sulfurique* peut également, lorsqu'il agit sur de l'acide bromhydrique amené à un certain degré de concentration, lui enlever à chaud son hydrogène, ce qui s'accompagne d'un dégagement d'acide sulfureux.

Le *suroxyde de manganèse*, le *suroxyde plombeux* et le *suroxyde plombique* dégagent aussi du brôme gazeux de l'acide bromhydrique, quand on les fait chauffer avec ce dernier.

L'acide bromhydrique forme avec les oxydes métalliques des *bromures métalliques*, qui ressemblent, sous bien des rapports, aux chlorures métalliques. Les combinaisons du brôme avec les métaux dont les oxydes constituent des acides puissans sont volatiles, mais toujours moins que les chlorures correspondans, auxquels elles ressemblent quant à leur manière de se comporter avec l'eau.

Les dissolutions des bromures métalliques solubles dans l'eau se reconnaissent, par les réactifs, aux mêmes caractères que l'acide bromhydrique libre.

Une dissolution de *nitrate argentique* produit dans ces dissolutions un précipité blanc, de bromure argentique, qui est insoluble dans l'acide nitrique étendu, mais qui se dissout dans l'ammoniaque, quoique il y soit moins soluble que le précipité blanc de chlorure argentique. Il se distingue aussi de ce dernier par sa faible teinte jaunâtre, qui disparaît aussitôt qu'on verse dessus de l'acide chlorhydrique. Si l'on ajoute encore un peu de chlorure de chaux, la liqueur prend, à raison du brôme qui devient libre, une couleur jaunâtre ou rougeâtre, suivant que la quantité du bromure argentique était plus ou moins considérable.

Une dissolution de *nitrate mercureux* produit, dans les dissolutions des bromures métalliques et dans l'acide bromhydrique, un précipité blanc tirant sur le jaunâtre, qui est du bromure mercureux.

Les *dissolutions plombiques* y déterminent un précipité blanc, de bromure plombique, qui ne se dissout pas même dans une grande quantité d'eau, caractère auquel on le distingue du chlorure plombique.

Lorsqu'on verse de l'*acide nitrique* dans les dissolutions des bro-

mures métalliques, et qu'on fait ensuite chauffer le tout, il se dégage des vapeurs d'un jaune-rouge, qui sont dues à du brôme gazeux. Si la dissolution des bromures métalliques était incolore, elle acquiert par-là une teinte de jaune-rouge, ou, quand elle est étendue, elle en prend seulement une jaune. Lorsqu'on ne fait point chauffer le mélange, la dissolution du bromure métallique n'éprouve aucun changement sensible de la part de l'acide nitrique.

Si l'on ajoute de l'*acide chlorhydrique* à la dissolution d'un bromure métallique, celui-ci se convertit bien en chlorure métallique, avec formation d'acide bromhydrique, mais la liqueur reste incolore. Cependant si le bromure métallique contient une petite quantité d'un bromate, comme le cas peut arriver lorsqu'il s'agit d'un bromure de métal alcalisable qui a été préparé en faisant réagir l'alcali sur le brôme, la liqueur devient jaune ou brune, couleur qui est due à du brôme mis en liberté.

Quand on fait passer du *gaz chlore* dans une dissolution incolore d'un bromure métallique, celle-ci prend également une couleur jaune-rouge ou jaune, à cause du brôme qui se trouve mis en liberté. Le chlorure de chaux produit le même effet, quand on l'ajoute à une dissolution de bromure métallique qui a été rendue acide par l'addition d'un acide quelconque.

Le chlore est le réactif le plus sensible pour découvrir les moindres quantités de bromure métallique ou d'acide bromhydrique dans une dissolution ou dans un mélange de sels. Cependant, pour arriver à reconnaître par son moyen des quantités très-faibles de bromure métallique, il est nécessaire d'enlever, au moyen de l'éther, le brôme qui se trouve mis en liberté. Voici comment on procède à cet effet : on introduit le liquide ou la dissolution concentrée du mélange salin dans un vase de verre blanc susceptible d'être bien bouché, et l'on verse dessus assez d'éther pour qu'après que le tout a été secoué, celui-ci forme une couche de quelques lignes d'épaisseur au-dessus du liquide ; on ajoute alors avec circonspection du chlore aqueux, dont quelques gouttes suffisent s'il n'y a que peu de brôme; on bouche le flacon, et on l'agite. Après que l'éther s'est séparé, le brôme dont il s'est emparé lui donne une teinte brune, ou, s'il est peu abondant, une couleur jaunâtre : en l'absence de brôme, il demeure incolore. Par un

séjour prolongé, le brôme se convertit en acide bromhydrique dans sa dissolution éthérée, et l'éther devient parfaitement incolore ; mais un peu d'eau de chlore qu'on ajoute suffit pour faire reprendre à ce dernier la couleur qu'il avait précédemment. Lorsque, dans cette expérience, l'éther paraît trop peu coloré, de manière à rendre douteuse la présence du brôme dans le liquide sur lequel on opère, il est bon de faire une contre-expérience avec une dissolution saline, à l'égard de laquelle on est certain qu'elle ne contient pas de bromure métallique : on la traite de la même manière, avec la même quantité d'eau de chlore et d'éther, et l'on voit si ce dernier paraît tout-à-fait blanc à côté de celui dont on s'est servi pour l'autre expérience. Si, au lieu d'ajouter de l'eau de chlore à la liqueur qu'on essaie, on y fait passer un courant de chlore gazeux, celui-ci peut s'y dissoudre en assez grande quantité pour donner une couleur jaunâtre à l'éther, sans que la présence du brôme soit nécessaire pour cela.

Je dois encore faire remarquer que quand on ne trouve pas sensiblement de brôme dans la dissolution d'un mélange salin qu'on soumet à cette épreuve, il faut mettre ce mélange en digestion avec de l'alcool ; on évapore ensuite l'alcool, on dissout le résidu sec dans un peu d'eau, et on traite la dissolution, comme il vient d'être dit, par l'eau de chlore et l'éther.

Si l'on verse une *dissolution d'amidon* dans des dissolutions incolores de bromures métalliques auxquelles on a ajouté de l'acide nitrique, la liqueur devient brunâtre ; mais cette coloration est peu caractéristique ; on se sert de l'amidon pour distinguer les bromures des iodures métalliques, et non pour reconnaître l'existence des premiers dans des dissolutions.

Le bromure argentique, le bromure plombique et autres bromures métalliques non volatils, qu'on mêle avec du carbonate alcalin, et qu'ensuite on fait fondre, se décomposent comme les chlorures métalliques correspondans, et il se produit un bromure de métal alcalisable.

Lorsqu'on met les bromures métalliques à l'état solide dans un tube de verre blanc soudé à l'une de ses extrémités, qu'on verse dessus de l'*acide sulfurique* concentré, et qu'on fait chauffer le tout, il se dégage du brôme qui, sous forme gazeuse, remplit la partie

la moins chaude du tube, et que sa couleur jaune, analogue à celle de l'acide nitreux, fait reconnaître très-aisément au jour, moins bien à la lumière artificielle : en même temps, il se forme aussi de l'acide sulfureux et de l'acide bromhydrique. Quelques bromures métalliques, par exemple le bromure mercurique, ne sont point décomposés par l'acide sulfurique. Au lieu d'acide sulfurique, on peut employer du bi-sulfate potassique, qu'on fait fondre, avec le bromure métallique, dans un petit tube de verre soudé par le bas : outre de l'acide sulfureux et de l'acide bromhydrique, il se produit des vapeurs de brôme, qu'on reconnaît aisément à leur couleur.

Quand on triture des bromures métalliques avec du *chromate* ou du *bi-chromate potassique*, qu'après avoir introduit le tout dans une cornue tubulée, on verse par-dessus de l'acide sulfurique concentré, et préférablement de l'acide sulfurique fumant, et qu'on fait chauffer d'une manière modérée, il passe à la distillation un liquide rouge de sang, semblable à celui qu'on obtient des chlorures métalliques soumis au même traitement, mais qui consiste ici en brôme pur, et qui, par un excès d'ammoniaque, donne une dissolution incolore, contenant seulement du bromure ammonique. Cependant si le bromure métallique qu'on a employé contient une petite quantité de chlorure métallique, l'ammoniaque est alors plus ou moins colorée en jaunâtre par du chromate ammonique. C'est la seule méthode à l'aide de laquelle on puisse sûrement découvrir qu'il y a un mélange d'un chlorure métallique avec un bromure métallique.

Les bromures métalliques paraissent se comporter, quand on les chauffe, de même que les chlorures métalliques.

Au *chalumeau*, un bromure métallique, joint à un globule de sel de phosphore qui tient de l'oxyde cuivrique en dissolution, donne une couleur bleue à la flamme, ainsi que le font en pareille circonstance les chlorures métalliques ; seulement la teinte de la flamme produite par les bromures tire davantage sur le verdâtre.

L'acide bromhydrique et les bromures métalliques se reconnaissent, dans les dissolutions, aux précipités que font naître dans celles-ci les dissolutions de nitrate argentique et de nitrate mercureux. Le bromure argentique diffère de tous les précipités que le nitrate argentique détermine dans les dissolutions des substances

dont il a été parlé jusqu'ici, par son insolubilité dans l'acide nitrique étendu : cependant il faut excepter sous ce rapport le chlorure, le bromate et l'iodate argentiques. La manière dont on distingue le chlorure argentique du bromure argentique a été indiquée plus haut (page 367). Le bromure argentique diffère du bromate et de l'iodate par sa teinte jaunâtre, et parce que ces derniers, comme en général les bromates et les iodates, donnent du gaz oxygène quand on les fait rougir. On reconnaît la présence du brôme dans les bromures métalliques insolubles dans l'eau, en suivant la marche qui a été tracée (page 367) pour le bromure argentique. On peut aussi séparer le brôme qu'ils contiennent, en les fondant avec du carbonate potassique.

3. ACIDE IODHYDRIQUE, $I + H$.

L'acide iodhydrique pur est gazeux. Le gaz iodide hydrique ressemble aux gaz chloride et bromide hydriques : cependant il est plus aisément décomposé qu'eux par les substances qui se combinent avec l'hydrogène. Il se décompose également avec plus de facilité que ces deux gaz quand on le traite par certains métaux, qui se combinent avec l'iode, en dégageant du gaz hydrogène, comme est par exemple le mercure.

Le gaz iodide hydrique se dissout dans l'eau avec une facilité extrême. La dissolution est incolore, et ressemble aux acides chlorhydrique et bromhydrique liquides. Quand on la fait bouillir, elle dégage du gaz iodide hydrique, et s'affaiblit. Exposée à l'air, elle se colore d'abord en jaune, puis peu à peu en brun foncé, l'hydrogène étant oxydé par l'air, et l'iode, qui se trouve ainsi mis à nu, étant dissous par l'acide non encore décomposé.

Le chlore, l'acide nitrique, l'acide sulfurique et les suroxydes métalliques font subir à l'acide iodhydrique liquide des changemens semblables à ceux qu'ils déterminent dans les dissolutions des iodures métalliques, et dont il sera parlé plus loin.

L'acide iodhydrique forme avec les oxydes métalliques des *iodures métalliques*. Ces combinaisons ressemblent, sous certains rapports, aux chlorures et aux bromures métalliques ; cependant la plupart des iodures métalliques diffèrent de ces derniers par leur

insolubilité dans l'eau. Il n'y a que les combinaisons de l'iode avec les métaux des alcalis, ceux des terres et quelques autres encore, qui se dissolvent dans l'eau. Les iodures métalliques insolubles dans l'eau ont souvent une couleur qui les caractérise; c'est pourquoi on emploie la dissolution d'iodure potassique comme réactif pour les dissolutions de certains oxydes métalliques : aussi a-t-il déjà été question de la manière dont la dissolution d'iodure potassique se comporte avec ces oxydes. Cependant l'iodure potassique n'est pas très-recommandable comme réactif, dans tous les cas, parce que les précipités qu'il détermine sont plus ou moins solubles dans un excès de la liqueur employée pour les faire naître. Les combinaisons de l'iode avec les métaux dont les oxydes constituent des acides puissans sont volatiles, mais beaucoup moins que les combinaisons correspondantes de brôme et de chlore.

Une dissolution de *nitrate argentique* produit, dans les dissolutions des iodures métalliques, un précipité blanc, d'iodure argentique, qui a une teinte jaunâtre. On peut, à ce précipité, reconnaître la dissolution des iodures métalliques et l'acide iodhydrique libre, parce que, comme le chlorure, le bromure et le bromate argentiques, il est insoluble dans l'acide nitrique étendu, et qu'il diffère de ces trois combinaisons en ce qu'il n'est presque pas dissous par l'ammoniaque libre. Lorsque la dissolution d'un iodure métallique contient en même temps un chlorure métallique, la présence de l'iodure se reconnaît très-aisément au peu de solubilité dans l'ammoniaque du précipité produit par la dissolution de nitrate argentique, ainsi qu'à l'aide d'autres moyens encore : cependant on est fort exposé dans ce cas à ne point s'apercevoir de la présence du chlorure métallique. Ce qu'il y a de mieux à faire alors, c'est d'ajouter de l'ammoniaque en excès à la liqueur dans laquelle la dissolution de nitrate argentique a produit un précipité, et ensuite de sursaturer avec de l'acide nitrique étendu la liqueur qu'on a séparée de l'iodure argentique par la filtration. Si l'on voit survenir de cette manière un précipité abondant, c'est une preuve que la dissolution de l'iodure métallique contenait aussi un chlorure métallique; si, au contraire, il ne se forme qu'un très-faible précipité, ou plutôt si la liqueur ne fait que

devenir opaline, on conclut de là qu'elle ne contenait pas du tout de chlorure métallique, ou du moins qu'elle n'en contenait qu'une très-petite quantité. Quand un iodure métallique contient un bromure métallique, la présence de ce dernier peut être reconnue de la même manière.

Les moyens de distinguer les dissolutions des iodures métalliques à l'aide des dissolutions plombiques ou mercuriques, ou de celles d'autres oxydes métalliques, ont déjà été indiqués précédemment (p. 83, 115 et ailleurs).

Si l'on ajoute de l'*acide nitrique* médiocrement fort aux dissolutions des iodures métalliques et de l'acide iodhydrique, celles-ci deviennent jaunes; et, lorsqu'on fait chauffer le mélange, il se colore en brun-rouge; des vapeurs violettes d'iode se dégagent, et, après le refroidissement, de l'iode se dépose en paillettes noires.

Quand on verse de l'acide chlorhydrique dans la dissolution d'un iodure métallique, celui-ci se convertit bien en chlorure métallique, avec formation d'acide iodhydrique; mais la liqueur demeure incolore au commencement. Cependant si l'iodure métallique contient une petite quantité d'iodate, ce qui peut arriver quand l'iodure est celui d'un métal alcalisable, et qu'on l'a préparé en faisant réagir l'alcali et l'iode l'un sur l'autre, il apparaît dans la liqueur un abondant précipité d'iode, qui se dépose au bout de quelque temps.

Lorsqu'on verse de l'*eau de chlore* dans les dissolutions des iodures métalliques, ou dans l'acide iodhydrique, ces liqueurs deviennent sur-le-champ d'un brun-rouge; une plus grande quantité d'eau de chlore les fait redevenir limpides, comme auparavant. La même chose arrive quand on ajoute à la dissolution d'un iodure métallique du chlorure de chaux et un peu d'acide chlorhydrique étendu.

Quand on ajoute une dissolution d'amidon dans de l'eau chaude (empois) à la dissolution d'un iodure métallique, ou à de l'acide iodhydrique, aucun changement ne se manifeste. Mais si l'on verse ensuite un peu d'acide nitrique dans la liqueur, elle se colore en beau bleu. La couleur est si intense, qu'elle semble noire, pour peu que la quantité d'iode soit considérable. Il n'y a que l'iode libre qui produise cette couleur bleue avec l'amidon; lors-

qu'il est uni à de l'hydrogène ou à des métaux, on ne la voit point paraître. Aussi la couleur bleue ne se montre-t-elle, par l'amidon, dans l'acide iodhydrique et dans les dissolutions des iodures métalliques, que quand on ajoute une substance qui met l'iode en liberté, comme, par exemple, de l'acide nitrique. L'eau de chlore produit également la couleur bleue dans ces dissolutions, mais elle la fait disparaître quand on en met un excès. S'il se trouve beaucoup d'acide arsenieux, la couleur bleue ne se manifeste point dans les conditions précédentes; mais on peut la faire naître en instillant dans la liqueur quelques gouttes d'acide nitrique un peu étendu. Si l'on a versé dans la dissolution d'un iodure métallique assez de chlorure mercurique pour que l'iodure mercurique produit se dissolve dans l'excès de chlorure mercurique, il ne paraît également point de couleur bleue lorsqu'ensuite on verse dans la liqueur de l'acide nitrique et de la dissolution d'amidon; et elle ne peut point non plus être produite, dans ces circonstances, par une addition d'acide sulfurique. Quand une liqueur contient une petite quantité d'acide iodhydrique ou d'iodure métallique, et en même temps beaucoup d'acide chlorhydrique ou de chlorures métalliques, l'addition de la dissolution d'amidon et de l'acide nitrique fait paraître la couleur bleue à froid; mais cette couleur disparaît dès qu'on fait chauffer la liqueur. La couleur bleue de la combinaison d'iode et d'amidon qui s'est formée est détruite par les dissolutions des alcalis, par l'acide sulfureux, par l'acide phosphoreux, par le sulfide hydrique, etc.; mais elle peut être reproduite par l'acide nitrique. Lorsqu'on a mis un excès d'eau de chlore dans une dissolution d'acide iodique, dans une dissolution d'un iodure métallique, ou dans de l'acide iodhydrique, la dissolution d'amidon ne détermine l'apparition de la couleur bleue dans ce mélange qu'après qu'on y a ajouté un peu de chlorure stanneux, d'acide sulfureux, de sulfide hydrique, ou d'autres corps réduisans. En se conformant aux préceptes qui viennent d'être tracés, la solution d'amidon peut faire découvrir les plus petites traces d'acide iodhydrique et d'iodure métallique dans des dissolutions. Une petite quanté d'amidon ne fait pas naître une couleur bleue, mais une teinte de vert foncé, dans la dissolution d'une grande quantité d'iode, ou, après

l'addition d'un peu d'acide nitrique, dans une dissolution saturée soit d'iodide hydrique, soit d'iodure métallique.

Si, en suivant le procédé qui vient d'être indiqué, on n'a pas trouvé de traces sensibles d'iode dans un mélange salin, il faut mettre ce mélange en digestion avec de l'alcool, évaporer ensuite cet alcool, dissoudre le résidu sec dans un peu d'eau, et chercher à découvrir l'iode dans la dissolution par les moyens que j'ai fait connaître.

Quand de l'iodure argentique, de l'iodure plombique et d'autres iodures métalliques non volatilisables sont mêlés et fondus avec du carbonate alcalin, ils se décomposent comme font les chlorures métalliques correspondans, et il se forme un iodure de métal alcalisable.

Lorsqu'après avoir introduit des iodures métalliques à l'état solide dans un tube de verre blanc soudé à l'une de ses extrémités, on verse dessus de l'*acide sulfurique* concentré, et qu'on fait chauffer le tout, il se dégage de l'iode gazeux, qui remplit la partie la moins chaude du tube, et qu'il est facile de reconnaître à la couleur violette qui le caractérise; en même temps aussi il se forme de l'acide sulfureux et même du gaz sulfide hydrique, mais il ne se produit pas d'acide iodhydrique. Par ce procédé, on décompose ceux mêmes des iodures métalliques dont les chlorures et bromures correspondans ne sont point décomposables par l'acide sulfurique concentré, comme, par exemple, l'iodure mercurique. Si l'on mêle l'iodure métallique avec du suroxyde de manganèse, du suroxyde plombeux ou du suroxyde plombique, et qu'on chauffe ensuite le mélange avec de l'acide sulfurique, il ne se dégage que de l'iode gazeux et point d'acide sulfureux. L'acide sulfurique détermine aussi une décomposition semblable dans les dissolutions concentrées des iodures métalliques et de l'iodide hydrique : les liqueurs prennent alors, en raison de l'iode rendu libre, une couleur jaune à froid, et une teinte brun rouge quand on les chauffe : ce phénomène est moins sensible dans les dissolutions très-étendues.

On peut substituer à l'acide sulfurique le bisulfate potassique, en procédant alors comme s'il s'agissait de reconnaître un bromure métallique (p. 369). Pendant la fusion, il se développe une vapeur d'iode, facilement reconnaissable à sa couleur.

Lorsqu'on traite les iodures métalliques par du *chromate* ou du *bichromate potassique* et de l'acide sulfurique, il ne se dégage que de l'iode. En traitant de la même manière un mélange d'iodure et de chlorure métallique, on n'obtient pas de chromate de chloride chromique (p. 364); mais il se dégage d'abord du chlore gazeux, et plus tard des vapeurs d'iode, de sorte qu'il ne se forme même pas de chlorure d'iode. Ce n'est que quand le chlorure métallique prédomine beaucoup qu'on voit apparaître du chromate de chloride chromique.

Les combinaisons de l'iode avec les métaux des alcalis ne se décomposent point quand on les chauffe à l'air : elles se volatilisent seulement un peu à une très-forte chaleur, et, de même qu'il arrive pour les chlorures métalliques correspondans, leur volatisation s'opère plus facilement au contact qu'à l'abri du contact de l'air. Les autres iodures métalliques subissent, pour la plupart, une décomposition partielle quand on les fait rougir à l'air : ordinairement, alors, de l'iode se dégage en vapeurs violettes, et il reste un oxyde.

A *chalumeau*, les iodures métalliques, chauffés avec un bouton de sel de phosphore qui tient de l'oxyde cuivrique en dissolution, donnent à la flamme une belle couleur verte d'émeraude.

Quand l'iode est combiné avec un métal, et que cette combinaison est soluble dans l'eau, le meilleur moyen d'y découvrir l'iode est d'avoir recours à la dissolution d'amidon et à l'acide nitrique. On peut ainsi découvrir l'iode dans toute dissolution quelconque, même lorsque la liqueur contient plusieurs autres substances : cependant il faut avoir égard à ces dernières, qui peuvent empêcher la couleur bleue de se manifester. Lorsqu'au contraire la combinaison dans laquelle on cherche l'iode est insoluble dans l'eau et l'acide nitrique étendu, le mieux est de la traiter par l'acide sulfurique concentré, afin d'obtenir les vapeurs violettes de l'iode. Il est bon alors d'ajouter un peu de manganèse à la substance, pour s'opposer à la formation de l'acide sulfureux. Si l'iode est en trop petite quantité pour produire manifestement des vapeurs violettes, on peut se convaincre de sa présence en mêlant la combinaison avec du manganèse, introduisant le tout dans un flacon, et versant dessus de l'acide sulfurique : on glisse ensuite dans le vide du fla-

con un papier enduit d'empois : le mieux est de fixer ce papier entre le goulot et le bouchon; au bout de quelque temps, il se colore en bleu, même quand la combinaison ne contenait que de très-faibles traces d'iode.

4. ACIDE FLUORHYDRIQUE, F + H.

L'acide fluorhydrique forme, à l'état de pureté, un liquide incolore, qui, même à la température ordinaire de l'air, se convertit en un gaz également sans couleur, doué d'une odeur fort piquante, et soluble en très-grande quantité dans l'eau. La dissolution aqueuse concentrée répand une épaisse fumée à l'air. Par l'ébullition, elle perd la plus grande partie du fluoride hydrique, et il reste un acide plus faible.

L'acide fluorhydrique aqueux n'est décomposé ni par les acides nitrique et sulfurique, ni par le gaz chlore. Ce qui le distingue surtout de tous les autres acides, c'est la propriété qu'il a de dissoudre la silice, et par conséquent d'attaquer le verre. Aussi les expériences auxquelles on le soumet ne peuvent-elles point être faites dans des vaisseaux de verre : le mieux est de les exécuter dans des vases en platine.

L'acide fluorhydrique forme avec les oxydes métalliques des *fluorures métalliques*, dont la plupart se distinguent déjà des chlorures correspondans par leur solubilité moindre dans l'eau. Les combinaisons du fluor avec les métaux des alcalis sont peu solubles à l'état de pureté; celles avec les métaux des terres alcalines sont ou tout-à-fait insolubles, ou du moins extrêmement peu solubles; celles enfin avec les métaux proprement dits sont presque toutes assez peu solubles; cependant il y en a quelques-unes dont la solubilité surpasse celle des chlorures métalliques correspondans. Plusieurs de ces fluorures métalliques se combinent avec de l'acide fluorhydrique, et deviennent solubles par-là : mais certains sont totalement insolubles dans cet acide. Les combinaisons du fluor avec les métaux dont les oxydes constituent des acides puissans sont en partie très-volatiles, et souvent on ne les connaît qu'à l'état gazeux : c'est ce qui arrive par exemple au fluoride silicique et au fluoride borique.

Des précipités sont produits principalement par les *sels calciques* dans les dissolutions des fluorures métalliques. En versant une dissolution de chlorure calcique dans celle d'un fluorure métallique très-pur, on n'obtient proprement qu'une masse gélatineuse tellement translucide, qu'on croit d'abord n'avoir affaire qu'à un précipité fort peu considérable. Le fluorure calcique ainsi produit ne se dépose bien qu'après qu'on a ajouté de l'ammoniaque, et alors il forme un volumineux précipité très-visible. Ce précipité n'est que fort peu soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique. Cependant si le fluorure métallique contenait de la silice, le fluorure calcique obtenu se dissout plus facilement dans ces deux acides : l'ammoniaque l'en précipite de nouveau. Le fluorure calcique n'est également que très-peu soluble dans l'acide fluorhydrique libre.

Comme le fluorure argentique est soluble dans l'eau, la dissolution de nitrate argentique ne trouble ni l'acide fluorhydrique, ni les dissolutions des fluorures métalliques. La dissolution de nitrate mercureux ne produit pas non plus de précipité dans l'acide fluorhydrique; mais celle d'acétate plombique en détermine un.

Un moyen facile et certain de reconnaître les plus petites quantités des fluorures métalliques à l'état solide consiste à verser dessus de l'*acide sulfurique* concentré, et à chauffer le tout dans un creuset de platine; il se dégage alors de l'acide fluorhydrique, dont les moindres traces se décèlent par l'action corrosive qu'elles exercent sur le verre. Il est nécessaire de chauffer le creuset de platine, parce que plusieurs fluorures métalliques, par exemple le fluorure calcique, se dissolvent à froid dans l'acide sulfurique concentré, et produisent ainsi une liqueur transparente, visqueuse et filante, sans qu'il y ait d'acide fluorhydrique mis en liberté : mais lorsqu'on fait chauffer le tout, de l'acide fluorhydrique se dégage, et il finit par rester un sulfate. Pour reconnaître l'acide fluorhydrique qui se dégage, on applique sur le creuset de platine une plaque de verre couverte d'un enduit de cire, sur lequel on a tracé des caractères d'écriture. On fait tenir l'enduit sur la plaque de verre, en la chauffant et fondant un peu de cire dessus; quand la plaque est refroidie, on écrit sur la cire avec une aiguille ou un fil de fer mou, en ayant soin que l'instrument pé-

nètre jusqu'au verre : cela fait, dès qu'on a versé de l'acide sulfurique concentré sur le fluorure métallique qu'on veut examiner, on applique sur le creuset le côté ciré de la plaque de verre, et on le chauffe avec l'extrémité de la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, assez doucement pour que la cire ne fonde point. On peut aussi répandre quelques gouttes d'eau sur le côté supérieur de la plaque, pour s'opposer plus efficacement à la fusion de la cire. On laisse ensuite refroidir le creuset, et on racle la plaque pour enlever la cire : alors on reconnaît que le verre a été fortement corrodé dans l'endroit où les caractères avaient été tracés. Il suffit d'opérer sur quelques milligrammes d'un fluorure métallique pour que la corrosion du verre soit encore sensible. Lorsque la quantité du fluorure métallique mise en expérience est trop peu considérable, on n'aperçoit la corrosion du verre, après avoir enlevé la cire, qu'en passant l'haleine dessus.

A défaut de creuset en platine, on réduit le fluorure métallique en poudre, et on en fait, avec de l'acide sulfurique, une pâte qu'on applique sur la plaque de verre couverte de cire, après avoir tracé des caractères d'écriture dans l'enduit. Au bout d'un long espace de temps on enlève la pâte par le lavage, on racle la cire, et l'on reconnaît que le verre est corrodé à l'endroit des caractères. Cependant il faut pour cela avoir une assez grande quantité de fluorure métallique à sa disposition.

On peut aussi de la même manière, et à l'aide de l'acide sulfurique, découvrir les fluorures métalliques dans des dissolutions, quand celles-ci ne sont point trop étendues. Si la dissolution du fluorure métallique est étendue, il faut, après avoir ajouté l'acide sulfurique à la liqueur, verser cette dernière dans un verre dont on a préalablement couvert le côté intérieur d'un enduit de cire, sur quelques points duquel ont été tracés des caractères d'écriture. On laisse la dissolution se dessécher dans ce verre, si elle n'est pas en quantité trop considérable. Lorsqu'ensuite on enlève la masse sèche par le lavage, et qu'on gratte la couche de cire, on s'aperçoit que le verre a été attaqué dans les points qui correspondent aux caractères. Si l'on ne dispose que d'une très-petite quantité d'une dissolution contenant elle-même fort peu de fluorure métallique, on peut, suivant Berzelius, évaporer la liqueur sur un verre de

montre. Cependant il faut que ce verre soit en état de résister à l'action des acides ordinaires. Lorsqu'ensuite on dissout la masse saline sèche au moyen de l'eau, on découvre que le verre a été manifestement corrodé dans l'endroit correspondant au résidu de la dessiccation. Cependant la plus sûre manière de constater la présence du fluorure métallique est celle que j'ai indiquée précédemment et qui consiste à traiter la combinaison sèche par de l'acide sulfurique dans un creuset de platine. Le mieux est donc, quand on doit chercher la présence de l'acide fluorhydrique ou d'un fluorure métallique dans une dissolution fort étendue, et que celle-ci est neutre ou alcaline, de l'évaporer jusqu'à siccité dans un creuset en platine, et de traiter la masse sèche par l'acide sulfurique, comme il a été dit. Si la dissolution est acide, on commence par la saturer avec de l'ammoniaque, après quoi on procède de la même manière.

Les fluorures métalliques se décomposent tous quand on les chauffe avec de l'acide sulfurique : cependant il y a des combinaisons qui contiennent des fluorures métalliques parmi leurs principes constituans, et que l'acide sulfurique ne décompose point avec le secours de la chaleur. On ne peut donc pas, dans celles-là, reconnaître la présence du fluorure métallique par le procédé qui vient d'être décrit, même lorsqu'il s'y trouve contenu en quantité considérable. Plusieurs combinaisons silicifères qui existent dans la nature, comme par exemple la topaze, appartiennent à cette catégorie. On y peut constater la présence du fluor à l'aide du chalumeau, en suivant la marche qui sera tracée plus loin : cependant ce moyen ne réussit pas non plus quand la proportion du fluor est très-faible, comme dans les espèces d'amphibole.

Voici quel est le procédé par lequel on reconnaît de la manière la moins équivoque l'existence du fluor dans des combinaisons que l'acide sulfurique ne décompose point : on réduit la combinaison en poudre fine par la trituration ou par la lévigation, on la mêle avec environ trois ou quatre fois son poids de carbonate sodique, on la fait rougir fortement dans un creuset de platine, on ramollit avec de l'eau la masse calcinée, et on sépare la dissolution de ce qui ne s'est point dissous en jetant le tout sur un filtre. Si l'on a obtenu une trop grande quantité de dissolution, on l'évapore, dans

une capsule de porcelaine, jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un volume convenable; on la verse ensuite dans une capsule de platine, ou, à défaut de ce vase, dans une capsule d'argent pur, et on la sursature prudemment avec de l'acide chlorhydrique. Pour la remuer, on se sert, non d'un tube de verre, mais d'une baguette en argent ou en platine. On laisse la liqueur acide en repos pendant long-temps, afin qu'elle dégage à froid autant d'acide carbonique que possible, et on la sursature avec de l'ammoniaque dans la capsule. Le liqueur ammoniacale est alors versée dans un flacon de verre qu'on puisse fermer avec un bouchon de liége; on l'y mêle avec une dissolution de chlorure calcique, d'où résulte un précipité de fluorure calcique, si la combinaison contenait un fluorure métallique. Le fluorure calcique peut très-bien se déposer dans un vase où l'air n'ait point accès, et de cette manière il ne saurait être sensiblement altéré par du carbonate calcique. On filtre alors la liqueur, et après avoir fait sécher le précipité, on le décompose par l'acide sulfurique, dans un creuset de platine, ainsi qu'il a été dit précédemment, afin de pouvoir être bien certain qu'il est réellement formé de fluorure calcique.

Les combinaisons dont un fluorure métallique fait partie essentielle, comme le spath fluor et la topaze, sont précisément celles dans lesquelles il est le plus difficile de découvrir la présence de ce fluorure à l'aide du *chalumeau*. On a moins de peine, au contraire, à la constater dans les combinaisons qui n'en contiennent qu'une très-petite quantité et où le sel semble être en quelque sorte accidentel, comme, par exemple, dans les variétés de mica, lorsque ces combinaisons renferment en même temps un peu d'eau. Pour reconnaître la présence d'un fluorure métallique dans les combinaisons de la première sorte, il faut les mêler avec du sel de phosphore préalablement fondu, et les chauffer, à l'extrémité d'un tube en verre ouvert, de manière qu'une partie de la flamme soit poussée par le courant d'air dans le tube. Il se produit ainsi de l'acide fluorhydrique aqueux, qui suinte le long du tube, et qui se reconnaît, non-seulement à son odeur particulière, mais encore à ce qu'il dépolit l'intérieur du tube dans toute sa longueur, principalement dans les endroits où il s'est déposé de l'humidité. Si l'on introduit alors un papier de Fernambouc imbibé d'eau dans la

partie la moins chaude du tube, il devient jaune. Suivant Bonsdorf, l'acide fluorhydrique partage cette propriété de jaunir le papier de Fernambouc avec quelques autres acides, par exemple avec les acides phosphorique et oxalique : elle sert à le distinguer des acides sulfurique, nitrique, arsenique et borique.

Suivant Smithson, l'acide fluorhydrique se dégage même du spath fluor et de la topaze, sans le concours du sel de phosphore, quand on les chauffe sur une feuille de platine à la flamme du chalumeau. Afin de pouvoir reconnaître l'acide fluorhydrique qui se dégage, il faut replier un peu la feuille de platine, de manière qu'elle forme une gouttière ou un cylindre, et l'enfoncer jusqu'à moitié environ dans un tube de verre ouvert à ses deux extrémités. En soufflant, on tient ensuite le tube de verre un peu obliquement, afin que l'acide fluorhydrique qui se dégage le traverse, l'attaque, et le rende opaque. On peut aussi soumettre à ce mode d'exploration d'autres combinaisons contenant des fluorures métalliques. D'après Smithson, l'expérience peut encore être modifiée de la manière suivante : on assujétit le tube dans un bouchon de liége avec un fil métallique, puis on fixe la substance qu'on veut examiner à l'extrémité d'un fil de platine, au moyen d'un peu d'argile, et l'on plonge également ce fil dans le bouchon, en ayant soin que la substance qu'il s'agit d'examiner se trouve en face de l'orifice inférieur du tube, et qu'en soufflant sur elle la flamme soit chassée dans ce dernier.

Quand une fluorure métallique n'existe qu'en petite quantité dans une combinaison, et que celle ci contient en même temps un peu d'eau, la présence du fluor peut souvent être constatée par le procédé suivant : on introduit la combinaison dans un tube de verre un peu épais, soudé à l'un de ses bouts, et dans l'extrémité béante duquel on fait entrer un papier de Fernambouc humecté : on la fait ensuite chauffer à la flamme du chalumeau, ou mieux à la lampe d'émailleur. Si elle contient de l'acide silicique, la chaleur en dégage du fluoride silicique ; un anneau d'acide silicique se dépose à peu de distance d'elle, et l'extrémité du papier de Fernambouc qu'on a glissé dans le tube devient jaune. Mais si la combinaison ne contient point d'eau, ces phénomènes n'ont pas lieu,

lors même que le fluorure métallique s'y trouverait en grande quantité.

Parmi les fluorures métalliques, il en est un grand nombre qui ne se décomposent point quand on les fait rougir à l'air libre. Cependant plusieurs, de même que certains chlorures, éprouvent pendant l'opération un commencement de décomposition, due à l'humidité de l'air; il se forme un peu d'acide fluorhydrique, qui se dégage, et une petite quantité de métal passe à l'état d'oxyde.

Les combinaisons simples du fluor produisent, en s'unissant ensemble, des combinaisons doubles, qui souvent ont d'autres propriétés que leurs principes constituans. C'est pourquoi on serait exposé à méconnaître en elles la présence du fluor, si l'on se bornait à un examen superficiel.

Acide silicifluorhydrique et *silicifluorures métalliques*. Les plus importantes parmi les combinaisons des fluorures entre eux sont celles du fluoride silicique avec d'autres fluorures métalliques. Le fluoride silicique forme, à l'état de pureté, un gaz incolore, qui a une odeur acide suffocante, et qui fume au contact de l'air. Il n'attaque point le verre ; cependant, lorsque ce dernier est humide, il le couvre d'un dépôt d'acide silicique, qui y adhère avec force. Les oxydes secs ne l'absorbent pas, mais bien les fluorures métalliques secs. Il se dissout en grande quantité dans l'eau, mais en subissant une décomposition partielle : de l'acide silicique se dépose à l'état gélatineux, tandis qu'il se dissout une combinaison de fluoride silicique et de fluoride hydrique (*acide silicifluorhydrique*). Si l'on n'a employé qu'une petite quantité d'eau, la masse entière est convertie, par l'acide silicique mis à nu, en une gelée demi-t rente. L'acide silicifluorhydrique a une saveur franchement acide ; il n'exige pas, pour se volatiliser, une température supérieure à celle qui est nécessaire pour l'eau.

Quand on évapore cet acide, il se décompose : le fluoride silicique se dégage, et il reste de l'acide fluorhydrique. L'acide sicilifluorhydrique n'attaque point le verre ; cependant, lorsqu'on l'évapore dans des vaisseaux de verre, ceux-ci sont corrodés par l'acide fluorhydrique que l'opération met à nu. Si l'on évapore une goutte d'acide silicifluorhydrique sur du verre, il se forme sur celui-ci une tache, que le lavage avec de l'eau ne peut point enlever.

L'acide silicifluorhydrique se combine avec les oxydes métalliques basiques et produit des fluorures doubles (*silicifluorures métalliques*). Pour obtenir ces silicifluorures, il est nécessaire d'ajouter à la base un excès d'acide silicifluorhydrique, ou du moins d'en mettre autant qu'il en faut pour saturer cette base. Quand la base se trouve en excès, le silicifluorure métallique qui s'est produit se décompose, et de la silice se sépare en flocons gélatineux. Les dissolutions des silicifluorures métalliques dont les métaux forment des alcalis sont, d'après Berzelius, les seules desquelles les alcalis séparent de l'acide silicique pur et qui forment ainsi des fluorures métalliques purs. Cependant cette décomposition n'a lieu qu'à la faveur de l'ébullition. Quand on s'est servi de carbonate alcalin pour l'opérer, du gaz acide carbonique se dégage avec effervescence pendant qu'on chauffe la liqueur : l'acide silicique se dissout dans le carbonate alcalin en excès, et se sépare par le refroidissement, sous la forme d'une gelée opaline. Les alcalis, versés dans les silicifluorures métalliques dont les métaux forment des terres alcalines, séparent de l'acide silicique, mêlé avec le fluorure du métal de la terre alcaline, qui n'est point décomposé par les alcalis, tandis que le fluorure du métal alcalin reste en dissolution. Versés dans les silicifluorures métalliques dont les métaux produisent les terres et les oxydes métalliques proprement dits, les alcalis séparent de l'acide silicique en combinaison avec la terre ou avec l'oxyde métallique, tandis que tout le fluor du silicifluorure métallique forme un fluorure métallique avec le métal de l'alcali. Si l'oxyde métallique séparé est soluble dans l'ammoniaque, ce dernier réactif n'en sépare pas moins l'acide silicique, non point seul, mais en combinaison avec une certaine quantité de l'oxyde.

Parmi les silicifluorures métalliques, le potassique, le sodique et le barytique sont très-peu solubles dans l'eau. C'est ce qui fait qu'on peut employer l'acide silicifluorhydrique pour découvrir la potasse, d'autant mieux d'ailleurs que le silicifluorure potassique a des caractères remarquables (p. 5). L'acide silicifluorhydrique sert également à découvrir la baryte, ou plutôt à la distinguer de la strontiane et de la chaux (p. 20, 24, 29). Les autres silicifluorures métalliques, même le plombique et l'argentique, sont très-solubles dans l'eau

Quand on verse de l'*acide sulfurique* concentré sur les silicifluorures métalliques, la plus grande partie de ceux-ci se décomposent promptement; du fluoride silicique se dégage, sous forme gazeuse, et c'est seulement lorsqu'on fait chauffer la liqueur qu'on voit paraître de l'acide fluorhydrique liquide, qui attire avidement l'humidité de l'air. Les silicifluorures calcique et barytique ne sont décomposés par l'acide sulfurique que quand on les chauffe avec lui jusqu'au delà de 100°. Si ces décompositions ont lieu dans des vaisseaux de verre, ceux-ci, par les motifs qui ont été indiqués plus haut, sont fortement corrodés pendant que l'on chauffe la liqueur. Si l'on fait usage de vaisseaux en platine, une plaque de verre dont on les couvre se trouve attaquée, comme il arrive dans la décomposition des fluorures métalliques par l'acide sulfurique.

L'*acide nitrique* et l'*acide chlorhydrique* ne dégagent l'acide silicifluorhydrique qu'en partie des silicifluorures métalliques; de même aussi ces acides ne sont séparés qu'incomplètement des nitrates et des chlorures métalliques par l'acide silici*fluorhydrique*. Mais lorsque l'acide silicifluorhydrique forme des combinaisons insolubles ou peu solubles avec les bases de ces sels, la séparation s'effectue presque complètement par la voie humide. Ainsi, par exemple, l'acide silicifluorhydrique, versé dans les dissolutions de tous les sels potassiques, précipite la potasse presque en totalité, à l'état de silicifluorure potassique.

Les silicifluorures métalliques se décomposent quand on les fait rougir; ils se convertissent ainsi en fluorures métalliques, tandis que du fluoride silicique se dégage à l'état de gaz. La décomposition a lieu complètement dans des vaisseaux distillatoires; mais il faut souvent une chaleur prolongée pour expulser la totalité du fluoride silicique. La décomposition commence plus tôt dans des vaisseaux ouverts; mais alors le fluorure métallique qui reste après la calcination contient ordinairement de l'acide silicique, parce que le fluoride silicique, pendant qu'il se volatilise, est décomposé par l'humidité de l'air, souvent aussi par l'eau de cristallisation, quand la combinaison en contient, et qu'il dépose de l'acide silicique. La décomposition du fluoride silicique peut aussi être opérée par l'eau à laquelle la combustion de l'alcool donne naissance, lorsque la calcination s'exécute dans un creuset de platine couvert,

à la flamme de l'esprit de vin. L'acide silicique mis à nu est alors ordinairement dissous par le fluoride métallique pendant la fusion; mais, lorsqu'on dissout ce dernier dans de l'eau, il reste sans se dissoudre. Quand on chauffe dans des vaisseaux de verre des silicifluorures métalliques contenant de l'eau de cristallisation, et qu'on élève assez la température pour que le fluoride silicique commence à se volatiliser, on obtient un sublimé blanc, d'acide silicifluorhydrique. En examinant ce sublimé au microscope, on reconnaît qu'il est composé de gouttes limpides, qui peuvent être chassées d'un point à un autre par la chaleur, mais qui laissent de l'acide silicique lorsque l'air atmosphérique trouve accès dans l'appareil.

Acide borofluorhydrique et *borofluorures métalliques*. — Le *fluoride borique* produit des combinaisons semblables à celles que le fluoride silicique forme avec les fluorures métalliques. A l'état de pureté, le fluoride borique est un gaz incolore, qui répand à l'air des vapeurs plus épaisses que le gaz fluoride silicique, et qui n'attaque pas le verre comme ce dernier. L'eau le dissout en grande quantité, et avec dégagement de chaleur : pendant que la dissolution s'opère, on remarque qu'il se dépose une poudre blanche, qui est de l'acide borique, et, après le refroidissement de la liqueur, il s'y forme des cristaux du même acide. La dissolution est fort acide, et contient une combinaison de fluoride borique avec du fluoride hydrique (*acide borofluorhydrique*). Si l'on évapore cette dissolution avant que l'acide borique produit par la décomposition de l'eau se soit séparé, l'acide et le fluoride hydrique reproduisent ensemble du fluoride borique quand la liqueur est arrivée à un certain degré de concentration.

L'acide borofluorhydrique se combine avec les oxydes métalliques basiques, et forme ainsi des combinaisons doubles de fluor (*borofluorures métalliques*). La plupart de ces composés sont solubles dans l'eau. Le moins soluble d'entre eux paraît être le borofluorure potassique, qui, dans toutes ses propriétés, a une grande analogie avec le silicifluorure potassique. Quelques-uns des borofluorures semblent ne point être décomposés par les bases salifiables, comme le sont les silicifluorures. Ainsi, par exemple, l'ammoniaque, même à chaud, ne dissout pas le borofluorure potassique en plus grande quantité que l'eau, et le sel cristallisé

au sein de la dissolution ammoniacale chaude comme au sein d'une dissolution aqueuse chaude. A ce caractère on peut le distinguer du silicifluorure potassique, puisque l'ammoniaque sépare de celui-ci de l'acide silicique. Quelques borofluorures paraissent également ne point se décomposer quand on les fait bouillir avec des dissolutions de carbonate potassique, de carbonate sodique, ou de potasse pure : du moins, lorsqu'on traite le borofluorure potassique par ces réactifs, il ne se dégage point d'acide carbonique, et, à mesure que la liqueur se refroidit, le sel s'en sépare, sans avoir éprouvé aucun changement. Cependant d'autres borofluorures métalliques se décomposent lorsqu'on y ajoute un excès de base, et se convertissent en fluorures métalliques et en borates.

L'*acide sulfurique* concentré décompose les borofluorures métalliques de la même manière que les silicifluorures métalliques, mais plus difficilement, avec plus de lenteur, et seulement avec le concours de la chaleur. Il se dégage d'abord du gaz fluoride borique, puis il se forme ordinairement de l'acide borofluorhydrique et de l'acide fluorhydrique liquides, et il finit par rester un sulfate. Si la décomposition a lieu dans des vaisseaux en platine, une plaque de verre dont on recouvre ceux-ci se trouve corrodée, comme il arrive quand on décompose des fluorures métalliques simples par l'acide sulfurique.

Quand on fait rougir au feu les borofluorures métalliques, ils subissent une décomposition semblable à celle qu'éprouvent les silicifluorures métalliques, mais qui s'accomplit avec plus de difficulté; il se dégage du gaz fluoride borique, qui, lorsque le borofluorure métallique n'est point anhydre et que la calcination a lieu dans une petite cornue de verre, se dépose en gouttelettes parfaitement semblables à un sublimé : il reste un fluorure métallique. Si l'on fait rougir les borofluorures métalliques dans un creuset en platine, il se dépose autour du rebord du couvercle de l'acide borique fondu, que l'humidité de l'air ou l'eau fournie par la flamme de l'alcool précipite du gaz fluoride borique dans l'endroit même où elle est produite. Lorsque la chaleur n'est point très-forte et soutenue, les borofluorures métalliques ne se décomposent qu'incomplètement.

Indépendamment des fluorides silicique et borique, il est encore plusieurs combinaisons du fluor avec des corps dont les oxydes jouent le rôle d'acides, qui forment des composés doubles avec des fluorures métalliques basiques. Ces composés se comportent autrement que les borofluorures et les silicifluorures métalliques, quand on les fait rougir au feu et qu'on les traite par l'acide sulfurique. Il ne se dégage alors aucune combinaison gazeuse de fluor ; mais lorsqu'on emploie l'acide sulfurique, il ne s'échappe presque autre chose que de l'acide fluorhydrique.

L'acide fluorhydrique se distingue de tous les autres acides en ce qu'il attaque fortement le verre : ce caractère ne permet point par conséquent de le confondre avec eux. Il n'est pas moins facile, en traitant les combinaisons solides du fluor par l'acide sulfurique, d'après le procédé qui a été décrit plus haut, de les reconnaître toutes à l'action corrosive qu'elles exercent sur le verre, et de les distinguer ainsi de toutes les autres substances.

5. ACIDE SULFHYDRIQUE, S + H.

L'acide sulfhydrique, à l'état de pureté, forme un gaz incolore, qui, par une forte pression et le concours du froid, peut être condensé en un liquide limpide, incolore et très-coulant. Le gaz sulfide hydrique a une odeur particulière et désagréable, qui ressemble à celle des œufs pourris. Une très-petite quantité de ce gaz suffit pour communiquer son odeur répugnante à une grande masse d'un autre gaz inodore, de sorte que, par l'odorat seul, on peut en reconnaître jusqu'aux moindres traces.

Lorsqu'on allume le gaz sulfide hydrique à l'air, il brûle avec une flamme bleue et dégagement d'acide sulfureux : il suffit de lui présenter une allumette en ignition pour qu'il prenne feu. Si on le mêle avec du gaz oxygène ou avec de l'air atmosphérique, et qu'ensuite on l'enflamme, il détone avec beaucoup de violence. A l'état sec, il n'est décomposé ni par le gaz oxygène, ni par l'air atmosphérique ; mais ces deux gaz le décomposent quand il est humide ou quand il est dissous dans l'eau. Le gaz acide sulfureux lui-même n'agit presque point sur lui, lorsque tous deux sont secs ; mais dès qu'on les met en contact avec de l'eau, ils se dé-

composent l'un et l'autre, avec formation d'eau et mise à nu de soufre.

L'acide sulfurique concentré absorbe un peu de gaz sulfide hydrique : pendant l'opération il se forme une petite quantité d'acide sulfureux, et du soufre est mis en liberté. L'acide sulfurique étendu est sans action sur le gaz sulfide hydrique. Le *chlore gazeux* le décompose, et se convertit en acide chlorhydrique, tandis que du soufre se dépose. Le brôme et l'iode gazeux produisent le même effet. L'*acide nitrique* fumant le décompose également, et même avec assez de violence, en mettant du soufre à nu.

Le gaz sulfide hydrique pur est absorbé complètement par une dissolution de *potasse* pure ; mais quand il contient du gaz hydrogène, l'absorption n'a pas lieu d'une manière complète. Lorsqu'il contient du gaz acide carbonique, il trouble l'eau de chaux à travers laquelle on le fait passer.

Le gaz sulfide hydrique est absorbé par l'eau complètement, mais non en très-grande quantité ; l'eau en absorbe deux à trois fois son volume. La dissolution est incolore, et elle a la même odeur désagréable que le gaz. Elle rougit le papier de tournesol, avec peu d'intensité cependant. Lorsqu'on la tient parfaitement à l'abri de l'air, elle ne se décompose point ; mais, exposée au contact de l'air, elle se décompose en peu de temps, l'hydrogène contenu dans le sulfide hydrique s'unissant avec de l'oxygène, et du soufre étant mis à nu. Tandis que ces phénomènes ont lieu, la dissolution devient d'abord laiteuse, en perdant peu à peu son odeur, puis le soufre mis en liberté gagne le fond du vase; ce dernier a toujours une couleur blanche, et non une couleur jaune. Le sulfide hydrique peut être chassé de sa dissolution par l'ébullition, mais il est difficile de rendre l'eau inodore en peu de temps par ce moyen.

La dissolution aqueuse du sulfide hydrique est décomposée par presque toutes les substances qui opèrent la décomposition du gaz. La dissolution aqueuse du *chlore*, puis le *brôme* et l'*iode*, sont celles qui produisent le plus aisément cet effet. Pendant qu'il a lieu, il se sépare toujours du soufre, tandis que de l'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique se forme. L'*acide sulfu-*

teux aussi opère facilement la décomposition de la dissolution aqueuse du sulfide hydrique; mais l'*acide nitrique* n'agit pas sur ce dernier avec autant d'efficacité, à cause de l'état de dilution sous lequel il se trouve dans l'eau.

Le sulfide hydrique forme avec les oxydes métalliques des *sulfures métalliques*. Il n'y a que peu d'oxydes qui ne soient point convertis par lui en sulfures métalliques : je parlerai plus loin de ceux-là.

Les combinaisons du soufre avec les métaux dont les oxydes forment des alcalis sont solubles dans l'eau. Les métaux des alcalis se combinent en plusieurs proportions avec le soufre. Les composés qui résultent de là sont d'un blanc jaunâtre, ou bruns, dans leur état de pureté parfaite. Tous attirent l'humidité de l'air, et se résolvent en un liquide jaune. On peut, dans certains cas, les obtenir cristallisés, et alors ils contiennent de l'eau de cristallisation. Leurs dissolutions dans l'eau colorent toutes en bleu le papier de tournesol rouge. Les sulfures métalliques alcalins qui contiennent le minimum de soufre produisent, en se dissolvant dans l'eau, une liqueur incolore, qui cependant jaunit à l'air et y prend la même couleur que les dissolutions des sulfures métalliques alcalins contenant davantage de soufre. La dissolution incolore de ces sulfures métalliques alcalins, lorsqu'elle est concentrée, absorbe aussi, surtout avec le secours de la chaleur, du soufre en poudre, qui lui donne également une couleur jaune et la rend semblable aux dissolutions de ceux dans lesquels ce corps existe en plus grande proportion.

Les dissolutions de ces sulfures métalliques sont décomposées par presque tous les acides, même par les plus faibles, et toujours avec dégagement de gaz sulfide hydrique : le métal, quand on s'est servi d'un oxacide, se combine alors avec lui, après s'être converti en oxyde, et lorsque la décomposition a lieu au moyen d'un hydracide, c'est avec le radical de ce dernier que le métal s'unit. L'acide nitrique lui-même décompose les dissolutions des sulfures métalliques alcalins, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Si le sulfure métallique alcalin est au minimum de sulfuration, sa dissolution devrait, à la rigueur, ne point se trou-

bler quand on la décompose par un acide; cependant elle prend toujours un aspect plus ou moins laiteux ou du moins opalin, dû à du soufre mis en évidence, parce qu'il n'est pas possible d'obtenir une dissolution qui soit parfaitement exempte de toute trace de soufre en excès. Lorsque les sulfures alcalins contiennent une plus grande quantité de soufre, la décomposition de leur dissolution au moyen d'un acide s'accompagne toujours de la formation d'un précipité blanc, qui est dû à du soufre, et qui est d'autant plus abondant qu'il y avait davantage de soufre dans la combinaison. Il suffit déjà de l'acide carbonique contenu dans l'air atmosphérique pour opérer cette décomposition : voilà pourquoi les sulfures alcalins, tant à l'état sec qu'à celui de dissolution, exhalent une faible odeur de sulfide hydrique.

Quand on décompose les dissolutions des sulfures alcalins contenant beaucoup de soufre au moyen d'un acide, particulièrement avec de l'acide chlorhydrique qui ne soit pas trop étendu, en ayant soin d'instiller goutte à goutte la dissolution dans l'acide et de remuer souvent le mélange, il se dégage toujours du gaz sulfide hydrique : cependant il arrive souvent alors qu'au lieu d'un précipité de soufre on voit se former un corps oléagineux, qui tombe au fond du vase, et qui est de l'hypersulfure d'hydrogène ou du sulfure d'hydrogène liquide. Ce corps acquiert plus de consistance avec le temps, en laissant dégager du gaz sulfide hydrique; il n'exhale plus ensuite l'odeur du sulfide hydrique, mais une odeur plus répugnante encore. Au bout d'un laps de temps plus long, il se solidifie entièrement à l'air, et alors il est composé de soufre presque pur. On ne parvient pas toujours à obtenir ce corps. Il y en a constamment une très-petite quantité mêlée au soufre qui a été précipité des dissolutions de sulfures métalliques alcalins par le moyen d'un acide, et c'est sans doute de lui que dépend la couleur blanche du précipité.

Si les sulfures alcalins contiennent du carbonate alcalin, ce qui arrive par exemple au composé connu sous le nom de foie de soufre, en même temps que le gaz sulfide hydrique, il se dégage aussi du gaz acide carbonique, lorsqu'on les décompose par le moyen d'un acide versé en excès.

Exposées à l'air, les dissolutions des sulfures métalliques alcalins

éprouvent une décomposition de la part non-seulement de l'acide carbonique, mais encore de l'oxygène atmosphérique, et, par l'absorption de ce dernier gaz, elles passent à l'état d'hyposulfites alcalins. Si le sulfure est au minimum de sulfuration, la moitié de l'alcali qui se forme ainsi suffit pour saturer l'acide hyposulfureux produit; l'autre moitié reste donc dans la dissolution, soit à l'état de pureté, soit à celui de carbonate.

Les combinaisons du soufre avec les métaux dont les oxydes forment des terres alcalines ont beaucoup d'analogie avec les sulfures métalliques alcalins, tant sous le rapport de la manière dont elles se comportent envers les réactifs qu'à l'égard de leurs autres propriétés; cependant elles sont moins solubles dans l'eau que ces derniers. De tous ces sulfures métalliques, le sulfure calcique est le moins soluble, même lorsqu'il se trouve au minimum de sulfuration : les sulfures barytique et strontianique sont beaucoup plus solubles. Ces sulfures métalliques peuvent aussi se combiner avec de l'eau de cristallisation.

Les terres et quelques-uns des oxydes métalliques proprement dits ne se convertissent que très-difficilement en sulfures métalliques. Lorsqu'on verse du sulfhydrate ammonique dans les dissolutions neutres de leurs oxysels, la décomposition s'effectue, la plupart du temps, d'une manière telle, que l'ammoniaque précipite la terre ou l'oxyde métallique, tandis que du sulfide hydrique est mis en liberté. C'est ce qui arrive dans les dissolutions neutres des sels aluminiques (p. 38), gluciniques (p. 41), thoriniques (p. 44), yttriques (p. 45), céreux (p. 47), zirconiques (p. 49), et probablement aussi chromiques (p. 167). Le gaz sulfide hydrique ne produit aucun changement dans les dissolutions neutres de ces sels.

La plupart des combinaisons du soufre avec les métaux proprement dits sont totalement insolubles dans l'eau et dans les dissolutions de sels. C'est ce qui fait que, dans les analyses qualitatives et quantitatives, on emploie particulièrement le gaz sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique pour précipiter de leurs dissolutions les divers oxydes métalliques à l'état de sulfures métalliques : car, dans la plupart des cas, ces réactifs opèrent la précipitation complète, même des moindres traces d'oxydes métalliques tenues en

dissolution. La nature des précipités ainsi obtenus est souvent aussi plus facile à reconnaître d'une manière certaine que celle des précipités déterminés par d'autres réactifs, attendu qu'ils ont fréquemment une couleur caractéristique. C'est pourquoi le gaz sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique sont les plus importans de tous les réactifs dont on fait usage dans les analyses chimiques.

Les sulfures métalliques précipités par le gaz sulfide hydrique ou par le sulfhydrate ammonique ont une composition entièrement semblable à celle des sulfures métalliques qu'on rencontre dans la nature, et ils n'en diffèrent que par leurs caractères extérieurs. Ces sulfures métalliques se comportent diversement à l'égard des divers réactifs; cependant ils produisent tous à peu près les mêmes réactions avec l'eau régale, et aussi avec l'acide nitrique.

Lorsqu'après les avoir pulvérisés on les fait bouillir pendant long-temps avec de l'eau régale, ils s'oxydent; mais alors le métal s'oxyde toujours d'une manière complète avant que la même chose arrive au soufre combiné avec lui. Le métal oxydé se dissout dans l'acide, excepté lorsqu'il forme, avec l'acide chlorhydrique ou avec l'acide sulfurique produit, une combinaison insoluble ou peu soluble, ce qui est le cas de l'argent et du plomb. Le soufre s'oxyde plus lentement, de manière qu'après la décomposition complète du sulfure métallique, il reste encore du soufre pur. La couleur du soufre qui se trouve mis à nu est ordinairement grise d'abord, parce que ce corps est alors mêlé avec du sulfure métallique non encore décomposé; mais elle devient jaune lorsque l'ébullition ou la digestion se prolonge. On peut recueillir sur un filtre le soufre qui s'est séparé, et le chauffer sur une feuille de platine, pour reconnaître s'il est réellement pur; dans ce cas, il doit brûler avec une flamme bleue, en exhalant une odeur d'acide sulfureux, et sans laisser de résidu, ou du moins en n'en laissant qu'un très-peu considérable. La liqueur qui a traversé le filtre contient de l'acide sulfurique, indépendamment du métal dissous : car il y a constamment une portion du soufre qui, en raison de l'excès d'eau régale qu'on a employé, se convertit toujours en acide sulfurique, et jamais en un plus bas degré d'oxydation. On peut aisément se convaincre de la présence de l'acide sulfurique dans la liqueur filtrée, en y versant la dissolution d'un sel barytique. Pour oxyder

complètement le soufre du sulfure métallique, il faut ordinairement faire durer très-long-temps la digestion dans l'eau régale, et renouveler celle-ci plusieurs fois.

L'*acide nitrique* agit presque comme l'eau régale sur les sulfures métalliques; seulement, lorsqu'on traite ces derniers par l'acide nitrique à chaud, il se dégage des vapeurs rouges d'acide nitreux. Il faut aussi, pour que le soufre mis à nu prenne une couleur jaune, une digestion plus prolongée que celle qui est nécessaire quand on opère avec de l'eau régale. La liqueur séparée du soufre par la filtration contient également de l'acide sulfurique. L'oxyde métallique est complètement dissous quand il est soluble dans l'acide nitrique et qu'il ne forme pas de combinaison insoluble avec l'acide sulfurique qui a été produit. Voilà pourquoi, lorsqu'on fait digérer du sulfure antimonique et du sulfure stannique avec de l'acide nitrique, il reste du soufre, avec de l'oxyde antimonique et de l'oxyde stannique : de même aussi, après la digestion du sulfure plombique avec l'acide nitrique, le soufre mis à nu contient plus ou moins de sulfate plombique, tandis qu'une autre portion de l'oxyde plombique reste dissoute, à l'état de nitrate plombique. Le sulfure mercurique est presque le seul sulfure métallique qui ne subisse pas de décomposition quand on le fait digérer avec de l'acide nitrique; mais, lorsqu'au lieu de ce dernier on emploie l'eau régale, il se décompose de la manière qui a été indiquée plus haut.

L' *acide nitrique fumant* agit beaucoup plus violemment sur les sulfures métalliques que l'eau régale et l'acide nitrique ordinaire. Lorsqu'on en verse sur un sulfure métallique sec et réduit en poudre très-fine, il se manifeste, la plupart du temps, un dégagement bien prononcé de lumière, et d'ordinaire, non-seulement le métal, mais même aussi le soufre sont complètement oxydés, de sorte que le sulfure se convertit tout entier en sulfate, qui, en général, est totalement soluble dans l'eau qu'on ajoute.

Les sulfures métalliques insolubles dans l'eau ne se comportent pas tous de la même manière avec l'*acide chlorhydrique*. Réduits à un état extrême de division, la plupart d'entre eux dégagent du gaz sulfide hydrique lorsqu'on les traite à chaud par cet acide. C'est ce qui arrive principalement à ceux dont les métaux décomposent facilement l'eau avec le secours d'un acide étendu, comme les sul-

fures ferrique et manganique. Le sulfure zincique est plus difficile à décomposer de cette manière. Les sulfures niccolique et cobaltique le sont encore davantage, ou même ne sont presque pas décomposables. Mais même les sulfures métalliques dont les métaux ont beaucoup de peine ou ne parviennent point à décomposer l'eau avec le concours d'un acide, subissent souvent une décomposition complète, accompagnée d'un dégagement de gaz sulfide hydrique, lorsqu'après les avoir réduits en poudre on les fait chauffer avec de l'acide chlorhydrique concentré. Tels sont les sulfures antimonique, plombique, bismuthique, cadmique et stannique. Dans ce cas, si le sulfure métallique contient précisément autant de soufre qu'il en faut pour former du sulfide hydrique avec l'hydrogène de l'acide chlorhydrique décomposé, il ne se dépose pas du tout de soufre, et la décomposition a lieu d'une manière complète lorsque le chlorure métallique n'est point insoluble. C'est ce qui arrive quand on opère sur les degrés de sulfuration du fer et de l'antimoine qui correspondent aux plus bas degrés d'oxydation de ces métaux. Mais si les sulfures métalliques contiennent plus de soufre qu'il n'en faut pour former du sulfide hydrique avec l'hydrogène de l'acide chlorhydrique décomposé, alors l'excès de soufre est mis à nu, tandis qu'il se dégage du gaz sulfide hydrique. Cependant il est difficile alors d'obtenir du soufre précipité ayant une couleur jaune pure. Les degrés supérieurs de sulfuration du fer et de l'antimoine fournissent des exemples de cette réaction.

Les sulfures métalliques insolubles dans l'eau se comportent autrement avec l'acide chlorhydrique fort étendu. Plusieurs d'entre eux se dissolvent aisément dans cet acide, ainsi que dans d'autres acides étendus, tandis que d'autres, quand la liqueur contient du sulfide hydrique en excès, sont totalement insolubles dans l'acide chlorhydrique et dans les autres acides étendus, même lorsque l'acide chlorhydrique concentré opère leur décomposition avec assez de facilité. Les sulfures métalliques qui se forment dans les dissolutions métalliques qu'on précipite par le sulfide hydrique peuvent être, d'après cela, partagés en deux classes assez bien distinctes, savoir en ceux qu'un excès de sulfide hydrique ne précipite point des dissolutions métalliques acides, mais seulement de celles qui sont alcalines, et quelquefois aussi de celles qui sont neutres, et

en ceux qu'un excès de sulfide hydrique précipite des dissolutions métalliques acides étendues. Les oxydes métalliques eux-mêmes se partagent aussi en ces deux classes. Quand il a été question précédemment de la manière dont les divers oxydes métalliques se comportent avec les réactifs, j'ai toujours eu soin de noter la réaction à laquelle le sulfide hydrique détermine dans les dissolutions acides et neutres des bases. Cependant, je donnerai encore plus loin un tableau sommaire des dives oxydes métalliques rangés suivant que leurs dissolutions se comportent d'une manière ou semblable ou différente à l'égard soit du gaz sulfide hydrique, soit du sulfhydrate ammonique.

Les *sulfures métalliques de la première classe*, ceux par conséquent que le sulfide hydrique précipite des dissolutions alcalines des oxydes métalliques de la première classe, se produisent aussi quand on verse du sulfhydrate ammonique dans les dissolutions neutres de ces oxydes métalliques. Ainsi donc, pour précipiter un oxyde métallique de la première classe à l'état de sulfure métallique, si sa dissolution est acide, on la rend neutre ou alcaline, en y ajoutant un alcali, spécialement de l'ammoniaque; car un excès d'alcali n'empêche point la précipitation du sulfure métallique; après quoi on y verse du sulfhydrate ammonique. Lors même que l'oxyde métallique vient à être précipité par l'excès d'alcali, il ne s'en convertit pas moins complètement et facilement en sulfure métallique dès qu'on ajoute une suffisante quantité de sulfhydrate ammonique. On peut, dans ce cas, employer un assez grand excès de sulfhydrate ammonique, sans craindre que, par-là, le sulfure métallique produit se dissolve. La plupart des oxydes métalliques de la première classe ne sont point précipités par le gaz sulfide hydrique du plus grand nombre de leurs dissolutions neutres, parce qu'en même temps que le sulfure métallique se forme, l'acide avec lequel l'oxyde métallique était combiné se trouve mis en liberté et dissout le sulfure à mesure qu'il se reproduit. Ce cas n'arrive toutefois que quand l'oxyde métallique est uni à un acide fort (inorganique), comme l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, etc. Quelques oxydes métalliques de cette classe, dont les sulfures métalliques se dissolvent difficilement dans les acides, sont partiellement précipités, à l'état de sulfure

métallique, de leurs dissolutions neutres, par le sulfide hydrique; mais la précipitation cesse aussitôt que la formation du sulfure a mis en liberté une quantité suffisante d'acide, celui-ci s'opposant alors à ce qu'il se produise davantage de sulfure. Les dissolutions des sels zinciques neutres sont dans ce dernier cas.

Quand, au contraire, les oxydes métalliques de cette classe sont unis à des acides organiques très-faibles, on peut, avec le gaz sulfide hydrique, les précipiter partiellement, et même parfois en totalité, de leurs dissolutions, à l'état de sulfures métalliques. Ainsi, l'oxyde stannique est complètement précipité lorsqu'il se trouve combiné avec l'acide acétique; et alors même qu'à la dissolution de l'acétate stannique neutre on ajoute un grand excès d'acide acétique, tout l'acide stannique peut en être séparé, à l'état de sulfure stannique, par le gaz sulfide hydrique. Si, au contraire, il y a dans la dissolution une quantité même peu considérable d'un acide inorganique fort, la séparation de l'oxyde stannique, à l'état de sulfure stannique, ne s'opère pas d'une manière complète. Les oxydes cobaltique et niccolique sont également précipités en totalité de leurs dissolutions neutres dans l'acide acétique, par le gaz sulfide hydrique, à l'état de sulfures cobaltique et niccolique; mais si l'on ajoute de l'acide acétique à la dissolution de leurs acétates neutres, il ne se précipite rien, et tout l'oxyde reste dissous après le traitement par le gaz sulfide hydrique. Une dissolution d'acétate manganeux neutre ne donne pas non plus de précipité, dans le premier moment, par le gaz sulfide hydrique; mais, au bout de quelque temps, il se sépare du sulfure de manganèse. Si cependant on ajoute de l'acide acétique libre à la dissolution, il ne se précipite point de sulfure de manganèse. Le gaz sulfide hydrique sépare du sulfure de fer noir d'une dissolution d'acétate ferrique neutre; mais si cette dissolution contient de l'acide acétique libre, on n'obtient qu'un précipité blanc-jaunâtre de soufre.

Les *sulfures métalliques de la seconde classe* sont des combinaisons de soufre avec les métaux des oxydes de la seconde classe, c'est-à-dire des oxydes que le gaz sulfide hydrique précipite de leurs dissolutions acides. Lorsqu'un oxyde métallique de la seconde classe est précipité de sa dissolution acide, à l'état de sulfure métallique, par le gaz sulfide hydrique, le précipité de sulfure

qui s'est formé en premier lieu ne se distingue pas, la plupart du temps, de celui qui a lieu plus tard, quand la liqueur est sur le point de se trouver saturée de sulfide hydrique, parce que, dans le plus grand nombre de cas, le sulfure métallique, précipité d'abord, ne contracte pas de combinaisons avec l'oxyde métallique non encore décomposé. Mais cette règle souffre une exception pour ce qui concerne les dissolutions de l'oxyde mercurique, ainsi que celles du chlorure, du bromure et du fluorure mercuriques. Quand on fait passer une petite quantité de gaz sulfide hydrique à travers ces dissolutions, il se forme un précipité blanc. On voit bien paraître, à la surface de la liqueur, dans l'endroit où crèvent les bulles du gaz sulfide hydrique, un précipité noir de sulfure mercurique; mais ce précipité redevient parfaitement blanc quand on le délaye dans le liquide, pourvu que celui-ci contienne encore beaucoup de sel mercurique non décomposé. Ce précipité blanc reste long-temps suspendu dans la liqueur; il est formé par une combinaison insoluble du sulfure mercurique produit avec du sel mercurique non encore décomposé. Si l'on continue encore pendant quelque temps à faire passer du gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, on obtient, en remuant cette dernière, un mélange d'un précipité blanc et d'un précipité noir; mais si enfin on fait passer du gaz sulfide hydrique en excès dans la dissolution, le précipité devient d'un noir pur et pesant; il est alors composé de sulfure mercurique pur.

Parmi les oxydes métalliques de la seconde classe, ceux qui constituent des bases puissantes sont plus facilement et plus rapidement précipités de leurs dissolutions, à l'état de sulfures métalliques, par le gaz sulfide hydrique, que ceux qui agissent comme acides. Ceux-ci ne sont complètement précipités de leur dissolution sursaturée de sulfide hydrique que quand on laisse la liqueur en repos jusqu'à ce qu'elle ait presque entièrement perdu l'odeur du sulfide hydrique; cependant la précipitation s'opère avec plus de rapidité lorsqu'on chauffe le liquide. Si l'on ajoute un acide étendu à la liqueur, celui-ci favorise également la séparation du sulfure métallique. Ici se rangent les dissolutions de l'oxyde stannique, des différens degrés d'oxydation de l'antimoine, de l'arsenic, etc.

Une grande partie des oxydes métalliques de la seconde classe sont complètement précipités de leurs dissolutions neutres ou alcalines, à l'état de sulfures métalliques, par le sulfhydrate ammonique, et la plupart de ces sulfures ne se dissolvent point dans un excès du réactif, même lorsque l'oxyde est très-soluble dans l'ammoniaque. C'est ainsi que le sulfhydrate ammonique précipite complètement les oxydes métalliques, à l'état de sulfures métalliques, des dissolutions des sels argentiques et cuivriques dans un excès d'ammoniaque.

D'autres oxydes métalliques de la seconde classe, au contraire, ceux surtout qui se comportent plutôt comme acides que comme bases, ne peuvent point être précipités complètement de leurs dissolutions neutres ou alcalines par le sulfhydrate ammonique, parce que les sulfures métalliques qui se forment de cette manière sont plus ou moins solubles dans un excès de réactif. Sous ce rapport, les sulfures métalliques de la seconde classe peuvent encore être partagés en deux sections, ceux qui se dissolvent dans un excès de sulfhydrate ammonique, et ceux qui ne s'y dissolvent point. Ces deux divisions sont également applicables aux oxydes métalliques de la seconde classe. Déjà, dans ce qui précède, j'ai indiqué, en parlant de chaque combinaison d'un oxyde métallique avec du soufre, la manière dont elle se comporte à l'égard d'un excès de sulfhydrate ammonique : cependant, comme il est de la plus haute importance, dans les analyses chimiques, de connaître très-exactement ces réactions, j'en donnerai encore ci-après un aperçu sommaire.

La solubilité de certains sulfures métalliques dans un excès de sulfhydrate ammonique dépend d'une affinité de ces deux corps l'un pour l'autre, semblable à celle que les oxacides ont pour les oxybases, ou le fluoride silicique, le fluoride borique et quelques autres combinaisons de fluor, pour les fluorures métalliques basiques. Les substances que les combinaisons du soufre avec des métaux dont les oxydes jouent le rôle d'acides forment en s'unissant soit au sulfhydrate ammonique, soit aux combinaisons du soufre avec des métaux dont les oxydes jouent le rôle de base, ressemblent, sous le point de vue de leur composition, aux oxysels, ou aux silicifluorures et aux borofluorures métalliques. La découverte

en est due à Berzelius, qui leur a donné le nom de *sulfosels*. Ce sont principalement les combinaisons du soufre avec l'arsenic, le tungstène, le molybdène, le vanadium, l'antimoine, l'étain et le tellure, qui, avec les sulfures des métaux basiques, produisent ces combinaisons salines, dont un grand nombre peuvent être obtenues cristallisées et contenant de l'eau de cristallisation. Les sulfosels qui ont pour base un sulfure alcalin ou un sulfure d'une terre alcaline sont ordinairement solubles dans l'eau, tandis que ceux qui contiennent des sulfures de métaux proprement dits semblent être généralement insolubles dans ce liquide.

Les plus importans des sulfosels mis en évidence jusqu'à ce jour sont les suivans :

Sulfarséniates. Ils contiennent le sulfide arsenique, c'est-à-dire le degré de sulfuration de l'arsenic qui correspond à l'acide arsenique par sa composition (As + 5S). Voici quelles sont leurs propriétés, d'après Berzelius. Leur couleur varie : ceux qui ont pour base des sulfures métalliques alcalins sont d'un jaune citrin à l'état anhydre, et incolores ou seulement jaunâtres lorsqu'ils contiennent de l'eau de cristallisation. Leur saveur est hépatique, et ils ont un arrière-goût extrêmement désagréable. L'acide chlorhydrique étendu et d'autres acides les décomposent, lorsque le sulfure métallique basique qu'ils contiennent est facilement décomposable par ces acides; il se dégage alors du gaz sulfide hydrique, tandis que le sulfide arsenique se dépose sous la forme d'un précipité jaune; cependant ce sulfide ne se dépose en totalité que quand la liqueur est restée long-temps tranquille, ou lorsqu'on la fait chauffer. Si l'on décompose par un acide une dissolution très-étendue d'un sulfarséniate, il ne se produit point d'effervescence, et la liqueur exhale seulement l'odeur du sulfide hydrique. Il se précipite du sulfide arsenique, même quand on fait passer un courant de gaz acide carbonique dans la dissolution de ces sels.

Ceux des sulfarséniates qui sont formés par les métaux des alcalis, des terres alcalines, de la glucine et de l'yttria, ainsi que par un petit nombre de métaux proprement dits, se dissolvent dans l'eau, tandis que les autres y sont insolubles. Les dissolutions de ces sels sont décomposées par l'alcool : il se précipite un sous-

sel, et il reste en dissolution un sel contenant le double de sulfide arsenique. Si, en distillant la liqueur filtrée, on lui enlève la moitié ou un peu plus de son alcool, il se dépose, par le refroidissement, des paillettes cristallines jaunes et brillantes, qui remplissent souvent toute la liqueur, quoique leur quantité en poids soit fort peu considérable. Ces paillettes cristallines fondent presque aussi facilement que du soufre. Elles contiennent le persulfure d'arsenic, ou le degré de sulfuration du métal dans lequel il y a plus de soufre que dans celui qui correspond à l'acide arsenique. En continuant l'évaporation, la liqueur abandonne encore un degré de sulfuration moins élevé, qui a une couleur rouge.

Par la distillation sèche, les sulfarséniates neutres perdent une partie de leur soufre et se transforment en sulfarsénites; les sous-sulfarséniates, au contraire, n'éprouvent aucune altération. Quand on les chauffe au contact de l'air, ils se décomposent assez facilement, en laissant la base, ou simplement à l'état d'oxyde, ou combinée avec de l'acide sulfurique; quelquefois, le résidu contient aussi de l'acide arsenique. Les dissolutions de ces sels éprouvent, de la part des oxydes métalliques, une décomposition dont le résultat est qu'il se forme un arséniate, qui reste en dissolution dans la liqueur, tandis qu'il se dépose un sous-sulfarséniate.

Les dissolutions concentrées des sulfarséniates se conservent assez bien à l'air libre. Mais celles qui sont étendues s'y décomposent. Cependant leur décomposition n'a lieu qu'avec lenteur, et il faut plusieurs mois pour qu'elle soit complète. La liqueur se trouble, dépose du sulfide arsenique et du soufre, et renferme ensuite, outre du sulfarséniate non encore décomposé, de l'arsénite et de l'hyposulfite, lequel, quand la décomposition est achevée, se trouve converti en sulfate.

Sulfarsénites. Ces sels renferment le sulfide arsenieux, c'est-à dire le degré de sulfuration de l'arsenic qui correspond à l'acide arsenieux par sa composition ($As + 3S$). Suivant Berzelius, on ne peut les obtenir à l'état neutre et sous forme solide que par la voie sèche, parce que leurs dissolutions, lorsqu'elles sont amenées à un certain degré de concentration, se décomposent, et déposent une poudre brune, qui est un sulfhyparsénite, tandis qu'il reste un sous-sulfarséniate dans la liqueur; cependant la décomposition

n'est complète qu'au moment où ce dernier sel cristallise. Quand on étend d'eau la liqueur, ou qu'on la fait bouillir, le précipité brun se redissout, et le sulfarsénite se reproduit. Cette décomposition a lieu également lorsqu'on traite par une petite quantité d'eau le sel préparé par la voie sèche, de même aussi que quand on verse, dans une dissolution étendue de sulfarsénite, de l'alcool, dont la présence détermine la précipitation d'un sous-sel, qui subit ensuite la décomposition dont il vient d'être parlé et devient noir en peu d'instans. Quand on verse de l'alcool dans les dissolutions des sous-sulfarsénites barytique, calcique et ammonique, la décomposition du sous-sel précipité n'a point lieu; elle ne s'opère que quand la dissolution renferme, soit un sel neutre, soit un sel contenant du sulfide arsenieux en excès.

Les sulfarsénites à base alcaline ne se décomposent point à la distillation sèche; la sulfobase alcaline peut aussi retenir, à la chaleur rouge, plusieurs fois autant de sulfide arsenieux qu'il en faut pour la saturer. Les autres sulfarsénites sont décomposés par la distillation sèche : il passe du sulfide arsenieux, et il reste, tantôt un sous-sel, tantôt aussi la sulfobase seule.

Les sulfarsénites se comportent comme les sulfarséniates avec les oxydes métalliques, avec les acides, à l'air, et quand on les fait rougir à l'air libre.

Hyposulfarsénites. Ils contiennent le sulfide hyparsenieux, c'est-à-dire le sulfure d'arsenic rouge, qui ne correspond à aucun degré d'oxydation du métal ($As + 2S$). Leur couleur est rouge ou d'un brun foncé. Suivant Berzelius, l'eau décompose les hyposulfarsénites neutres qui ont été préparés par la voie sèche : il se dépose un sulfure d'arsenic noir ou brun foncé, au minimum de sulfuration, et il se dissout un sulfarséniate. La plupart de ces sels sont insolubles dans l'eau. Les acides en séparent du sulfide hyparsenieux.

Sulfomolybdates. Ces sels contiennent le sulfide molybdique, c'est-à-dire le sulfure brun de molybdène, qui, pour la composition, correspond à l'acide molybdique ($Mo + 3S$). Berzelius leur assigne les propriétés suivantes. Ceux qui ont pour base des sulfures alcalins et des sulfures de terres alcalines sont solu-

bles dans l'eau. La dissolution, lorsqu'elle est neutre, a une belle couleur rouge; si elle contient un excès de sulfide molybdique, elle est brune, et si c'est la sulfobase qui y prédomine, elle a une couleur jaune. Les sulfomolybdates peuvent être obtenus cristallisés. Les cristaux sont bruns, ou d'un rouge rubis, ou d'un rouge rubis vus par transparence, et d'un beau vert semblable à celui des élytres de certains coléoptères, vus par réflexion. Les acides en précipitent du sulfide molybdique brun-noir, et en dégagent du gaz sulfide hydrique. Ils se décomposent à la distillation sèche; tantôt la sulfobase se combine avec une partie du soufre du sulfide molybdique, et lorsqu'ensuite on verse de l'eau sur ce degré supérieur de sulfuration de la base, il s'y dissout, en laissant du sulfure molybdique gris; tantôt le soufre, quand la base n'est point susceptible de passer à un degré plus élevé de sulfuration, se volatilise, et le résidu contient alors, soit une combinaison, soit seulement un mélange de sulfure molybdique gris avec la sulfobase.

Les dissolutions neutres concentrées des sulfomolybdates se conservent assez bien à l'air; mais elles s'y décomposent très-promptement lorsqu'elles contiennent un excès, soit de la sulfobase, soit d'une oxybase. Les dissolutions étendues des sulfomolybdates neutres acquièrent peu à peu une couleur plus foncée à l'air; une partie de la base absorbe de l'oxygène et passe à l'état d'hyposulfite, tandis qu'il se forme dans la liqueur un sulfosel avec excès de sulfide molybdique. Ce dernier sel finit aussi par se décomposer : il se dépose du sulfide molybdique, la liqueur devient bleue, et elle contient alors l'oxybase combinée tant avec les acides du soufre qu'avec de l'acide molybdique. La couleur bleue de la liqueur est due à du molybdate molybdique. Cependant cette décomposition marche avec tant de lenteur que pendant qu'elle s'opère la liqueur se dessèche, et qu'on est obligé de redissoudre plusieurs fois le sel avant qu'il soit complètement décomposé.

Hypersulfomolybdates. Ils contiennent le sulfide hypermolybdique, c'est-à-dire un degré de sulfuration du molybdène contenant deux fois autant de soufre qu'il en entre dans le sulfure molybdique ($Mo + 4S$), et n'ayant point de correspondant parmi les

degrés d'oxydation du métal. Ces sels ont tous une couleur jaune foncée ou rouge. Ils cristallisent rarement. Ils sont insolubles dans l'eau, à l'exception de ceux qui ont une base alcaline. Ces derniers ne se dissolvent presque pas dans l'eau froide, mais ils sont dissous par l'eau bouillante, et se déposent par le refroidissement de la liqueur. La dissolution a une couleur rouge foncée. Les acides décomposent les hypersulfomolybdates; ils dégagent du gaz sulfide hydrique, et mettent en liberté du sulfure de molybdène, en flocons d'un beau rouge foncé.

Sulfotungstates. Ils contiennent le sulfide tungstique, ou le degré de sulfuration du tungstène qui correspond à l'acide tungstique (W + 3S). Ceux qui sont solubles ont une couleur jaune ou rouge. Leurs dissolutions se décomposent très-lentement à l'air, et peuvent être amenées à cristallisation quand on les évapore à une douce chaleur, au contact de l'air. Lorsque ces dissolutions restent exposées pendant long-temps à l'air, leur couleur devient peu à peu plus claire : il se dépose alors du sulfure tungstique et du soufre, tandis qu'il reste en dissolution un tungstate et un sulfate. Lorsque la liqueur contient un excès de base, la décomposition s'opère d'une manière très-rapide.

Sulfovanadates. Ils contiennent le sulfure de vanadium correspondant à l'acide vanadique (V + 3S). Ceux qui ont pour base des sulfobases alcalines sont très-solubles; ceux des sulfures de métaux produisant des terres alcalines le sont peu, et ceux des autres sulfures métalliques sont souvent insolubles. Ils sont d'un brun foncé : leur dissolution aqueuse est brune; l'alcool les en précipite.

Sulfovanadites. Ils contiennent le plus bas degré de sulfuration du vanadium (V + 2S). Ceux des sulfobases alcalines sont solubles dans l'eau : leur dissolution a une très-belle couleur purpurine. On les obtient en faisant passer du gaz sulfide hydrique à travers du vanadite potassique. Il suffit d'une très-petite quantité de métaux étrangers pour détruire la belle couleur de la dissolution.

Sulfotellurites. Ils contiennent un sulfure de tellure correspondant à l'oxyde tellureux (Te + 2S). Ils se dissolvent dans l'eau, lorsqu'ils ont pour base le sulfure d'un métal appartenant à un alcali ou à une terre alcaline. Les dissolutions se

décomposent rapidement à l'air. Ces sels se maintiennent long-temps à l'état sec; mais la moindre humidité contribue à les décomposer; la sulfobase se convertit alors en hyposulfite, et le sulfure de tellure se dépose. La plupart des sulfotellurites peuvent être rougis dans un vaisseau couvert, sans se décomposer. Mais ceux dont les bases sont faibles se décomposent à la chaleur rouge; le soufre est chassé du sulfure de tellure, et le tellure mis à nu expulse ensuite une partie du soufre de la sulfobase : il reste alors une masse douée du brillant métallique, qui est composée d'un tellurure métallique et d'un sulfure métallique.

Sulfantimoniates. Ils contiennent le sulfide antimonique, c'est-à-dire un degré de sulfuration de l'antimoine correspondant à l'acide antimonique (Sb + 5S), et qui se sépare, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, quand on les traite par les acides. Les sulfantimoniates qui ont un métal alcalin pour sulfobase sont solubles dans l'eau et susceptibles de cristalliser. Les cristaux sont incolores, ou d'une faible teinte jaunâtre, et ne donnent point de soufre à la distillation sèche. Quand on les fait rougir dans des vaisseaux clos, et qu'ensuite on expose le résidu à l'air, il se réduit en une poudre volumineuse. Lorsque les cristaux restent long-temps à l'air, ils se décomposent peu à peu, et deviennent d'un rouge brun à la surface, à cause du sulfide antimonique qui se sépare.

Hyposulfantimonites. Ils contiennent le sulfide hypantimonieux, ou le sulfure ordinaire d'antimoine au minimum de sulfuration (Sb + 3S). On ne les a point encore produits par l'art, mais ils se rencontrent très-fréquemment cristallisés dans la nature, et forment une série de sulfosels fort importans sous le rapport technique et scientifique.

Sulfostannates. Ils contiennent le sulfure d'étain correspondant à l'oxyde stannique (Sn + 2S). Ceux qui ont un métal d'alcali ou de terre alcaline pour sulfobase sont solubles dans l'eau; l'alcool peut les précipiter de cette dissolution, et alors ceux qui ont une base alcaline prennent une consistance oléagineuse. A l'abri du contact de l'air, ils supportent la chaleur rouge sans se décomposer.

Les sulfures des métaux dont les oxydes jouent le rôle d'acide

ne sont pas les seules combinaisons du soufre qui produisent des sulfosels avec les sulfures métalliques basiques. La même chose arrive aussi aux combinaisons du soufre avec quelques autres corps, principalement au sulfide hydrique et au sulfide carbonique.

Berzelius a donné le nom de *sulfhydrates* aux combinaisons que le sulfide hydrique forme avec les sulfobases métalliques. Les sulfures des métaux qui produisent les alcalis et les terres alcalines sont les seuls qui puissent former des sulfosels avec le sulfide hydrique. On obtient ces sulfhydrates en faisant passer pendant long-temps un courant de gaz sulfide hydrique à travers les dissolutions des alcalis et des terres alcalines. Le sulfhydrate ammonique, qu'on emploie comme réactif, appartient donc aussi à cette classe de sels, quand il a été bien préparé. Les combinaisons du sulfide hydrique avec les sulfures métalliques alcalins peuvent être rougies au feu, à l'abri du contact de l'air, sans subir de décomposition; mais les sulfhydrates barytique et strontianique abandonnent leur sulfide hydrique quand on les traite ainsi. Les sulfhydrates calcique et magnésique ne peuvent être obtenus qu'à l'état de dissolution. Les sulfhydrates ont beaucoup d'analogie avec le sulfure métallique qui leur sert de base, et ils lui ressemblent presque sous tous les rapports. On ne peut les en distinguer qu'en versant, dans leurs dissolutions concentrées, une dissolution également concentrée et neutre d'un sel zincique, manganeux ou ferreux; il se forme alors, dans les deux cas, un sulfure métallique insoluble; mais, en même temps, lorsqu'on opère sur la dissolution d'un sulfhydrate, il se manifeste un dégagement de gaz sulfide hydrique, qui n'a point lieu quand l'expérience se fait sur la dissolution d'un simple sulfure métallique alcalin. Les dissolutions des sulfhydrates sont, à proprement parler, incolores; mais lorsqu'on les laisse exposées au contact de l'air, elles se décomposent très-aisément : une partie de la sulfobase absorbe de l'oxygène, et se convertit en hyposulfite, tandis que l'autre passe à un degré plus élevé de sulfuration, car l'hydrogène du sulfide hydrique donne naissance à de l'eau, en se combinant avec de l'oxygène, et le soufre de ce même sulfide s'unit à la sulfobase. C'est ce qui fait que les dissolutions incolores jaunissent sur-le-champ au con-

tact de l'air, ce qui est surtout le cas de celle du sulfhydrate ammonique.

Les *sulfocarbonates* sont des combinaisons de sulfide carbonique ($C + 2S$) avec des sulfobases métalliques. Mais le sulfide carbonique ne s'unit que difficilement à ces dernières. Les sels dont la base est un sulfure métallique alcalin ont une couleur jaune, qui est plus foncée que celle du foie de soufre. Leur saveur, d'abord fraîche et poivrée, est suivie d'un arrière-goût hépatique. Ils se décomposent quand on les fait rougir dans des vaisseaux clos. Les sulfocarbonates ayant pour base un sulfure métallique alcalin commencent par entrer en fusion, puis ils subissent une décomposition dont le résultat est que la sulfobase métallique se combine avec une plus grande quantité de soufre, et que du carbone se trouve mis à nu. Les sulfocarbonates qui contiennent les sulfures des terres alcalines et des métaux proprement dits perdent leur sulfide carbonique quand on les fait rougir dans des vaisseaux clos. Les sulfocarbonates secs et leurs dissolutions concentrées ne subissent qu'un faible changement à l'air; leurs dissolutions étendues s'y décomposent avec une grande rapidité; elles se décomposent par l'ébullition, même à l'abri du contact de l'air : l'eau se décompose, il se forme un carbonate, et il se dégage du gaz sulfide hydrique. Les sulfocarbonates ayant pour base les métaux des alcalis et des terres alcalines se dissolvent dans l'eau; les autres sont insolubles dans ce liquide, mais ils se dissolvent en plus ou moins grande quantité dans les dissolutions des sulfocarbonates solubles. Lorsqu'on mêle avec de l'acide chlorhydrique un sulfocarbonate soluble dans l'eau, il se sépare un corps oléagineux jaune, consistant en une combinaison de sulfide carbonique avec du sulfide hydrique, qui résulte de la décomposition de la sulfobase métallique; la liqueur ressemble d'abord à un lait jaune, et un certain laps de temps s'écoule avant que le corps oléagineux soit rassemblé.

Outre les combinaisons de soufre dont il a été parlé jusqu'ici, plusieurs autres encore ont la propriété de former des sulfosels avec les sulfobases métalliques; mais, parmi ces sels, les uns n'ont point encore été produits, et les autres n'ont pas été bien étudiés, de sorte que je ne saurais rien dire ici de leurs propriétés.

En général, on peut admettre qu'un sulfure métallique insoluble qui, au moment où il vient d'être précipité, se dissout aisément dans un excès de sulfhydrate ammonique, est susceptible de former des sulfosels avec les sulfobases métalliques; cependant cette règle souffre plusieurs exceptions. La solubilité, dans une dissolution de potasse pure, d'un sulfure métallique qui vient d'être précipité, indique aussi déjà l'aptitude de sa part à produire des sulfosels avec les sulfobases métalliques. Ordinairement les sulfures métalliques qui sont solubles dans un excès de sulfhydrate ammonique se dissolvent aussi dans une dissolution de potasse, tandis que toutes les sulfobases métalliques sont absolument insolubles dans cette dernière, lors même que les oxydes de leurs métaux s'y dissolvent avec facilité. Quand on dissout un sulfure métallique dans une solution de potasse, une partie du métal s'oxyde aux dépens de la potasse, et l'acide métallique ainsi produit se combine avec la portion de potasse qui n'a point été réduite, de manière à former un sel potassique, tandis que le potassium mis à nu donne naissance à du sulfure potassique, en s'unissant au soufre dont le métal a été acidifié, et produit un sulfosel soluble avec la portion non décomposée du sulfure métallique. La dissolution dans la potasse contient donc toujours, outre le sulfosel qui s'est formé, un oxysel, auquel il arrive souvent de se séparer de la liqueur, en raison de son peu de solubilité. Si l'on ajoute un acide étendu à une pareille dissolution d'un sulfure métallique dans une solution de potasse, le sulfure métallique se précipite de nouveau, et il ne se dégage point de gaz sulfide hydrique : l'acide se combine alors avec la potasse, et le sulfure potassique qui s'était formé auparavant se trouve converti par l'oxyde métallique en sulfure métallique et en potasse.

Quelques sulfures métalliques, comme ceux d'arsenic, d'antimoine, etc., sont solubles aussi dans un excès d'une dissolution de carbonate potassique ou sodique. Il résulte de là les mêmes produits que d'une dissolution dans la potasse pure, et il ne se dégage point d'acide carbonique, parce qu'il se forme du sur-carbonate alcalin. Cependant le sulfide hypantimonieux ne se dissout dans les solutions de carbonate potassique ou sodique qu'à la faveur de l'ébullition, et la plus grande partie du sulfure d'anti-

moine qui a été dissoute par le sulfure de potassium ou de sodium formé dans le cours de l'opération se sépare par l'effet du refroidissement de la liqueur, à cause de son peu de solubilité à froid dans ce sulfure.

La plupart des sels solubles dans l'eau, qui se composent d'une base alcaline et d'un acide métallique susceptible d'être converti par le gaz sulfide hydrique en un sulfure métallique insoluble dans l'eau, se transforment, lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz à travers leurs dissolutions, en sulfosels qui restent dissous dans l'eau. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu, en excès, à la dissolution, le sulfure métallique insoluble se sépare, tandis que du gaz sulfide hydrique se dégage.

L'importance dont il est, dans les analyses chimiques, de bien connaître la manière d'agir du gaz sulfide hydrique et du sulfhydrate ammonique sur les dissolutions des divers oxydes métalliques, me détermine à présenter ici un aperçu sommaire des réactions auxquelles ils donnent lieu.

Ire. Classe. Oxydes métalliques qui ne peuvent point être précipités, à l'état de sulfures métalliques, de leurs dissolutions rendues acides, mais seulement de leurs dissolutions alcalines, par le gaz sulfide hydrique, et de leurs dissolutions neutres ou alcalines, par le sulfhydrate ammonique :

1. Oxyde manganeux, de même aussi que les degrés supérieurs d'oxydation du manganèse.
2. Oxyde ferreux et oxyde ferrique.
3. Oxyde zincique.
4. Oxyde cobaltique.
5. Oxyde niccolique.
6. Oxyde uraneux et oxyde uranique.

Le sulfhydrate ammonique précipite encore les oxydes métalliques suivans de leurs dissolutions neutres, mais non à l'état de sulfures métalliques, et seulement à celui d'oxydes, avec dégagement de gaz sulfide hydrique :

1. Alumine.
2. Glucine.
3. Thorine,

4. Yttria.
5. Oxyde céreux.
6. Zircone.
7. Acide titanique.
8. Oxyde chromique?
9. Acide tantalique.

Les dissolutions des alcalis purs et des terres alcalines sont converties en sulfures métalliques par le gaz sulfide hydrique; mais la nouvelle combinaison reste dissoute, soit à l'état de sulfure, soit à celui de sulfhydrate. Les dissolutions neutres des sels produits par les alcalis et par les terres alcalines n'éprouvent aucune altération de la part du gaz sulfide hydrique et du sulfhydrate ammonique.

IIe CLASSE. Oxydes métalliques que le gaz sulfide hydrique peut précipiter, à l'état de sulfures métalliques, de leurs dissolutions étendues rendues acides.

1re *section*. Oxydes métalliques qui, tout à la fois, sont précipitables, à l'état de sulfures métalliques, de leurs dissolutions étendues et rendues acides, par le gaz sulfide hydrique, et de leurs dissolutions neutres ou alcalines, par le sulfhydrate ammonique, et qui sont insolubles dans un excès de ce dernier réactif :

1. Oxyde cadmique.
2. Oxyde plombique.
3. Oxyde bismuthique.
4. Oxyde cuivreux et oxyde cuivrique.
5. Oxyde argentique.
6. Oxyde mercureux et oxyde mercurique.
7. Oxyde palladeux.
8. Oxyde rhodique.
9. Oxyde osmique.

2e *section*. Oxydes métalliques que le gaz sulfide hydrique précipite, à l'état de sulfures métalliques, quoique souvent après un assez long espace de temps seulement, de leurs dissolutions étendues et rendues acides, et qu'au contraire ni ce gaz ni le sulfhydrate ammonique ne peuvent précipiter complètement de leurs dissolutions neutres ou alcalines, parce que les sulfures de

leurs métaux sont plus ou moins solubles dans un excès de sulfhydrate ammonique, dissolution de laquelle on peut les précipiter toujours, à l'état de sulfures métalliques, en y versant un acide étendu :

1. Oxyde platineux et oxyde platinique.
2. Oxyde iridique.
3. Oxyde aurique.
4. Oxyde stanneux et oxyde stannique.
5. Oxyde antimonique, acide antimonieux et acide antimonique.
6. Oxyde molybdeux, oxyde molybdique et acide molybdique.
7. Acide tungstique.
8. Oxyde vanadique et acide vanadique.
9. Acide tellureux et acide tellurique.
10. Acide sélénieux.
11. Acide arsenieux et acide arsenique.

L'oxyde stanneux fait partie, à proprement parler, de la première section ; cependant, comme le sulfhydrate ammonique contient toujours du soufre en excès, un grand excès de ce réactif le convertit en sulfure stannique, qui, par conséquent, se dissout dans le sulfhydrate ammonique (p. 147). L'acide tungstique ne devrait pas non plus, rigoureusement parlant, être rangé ici, parce que sa dissolution dans le sulfhydrate ammonique est presque la seule dans laquelle les acides étendus puissent faire naître un précipité de sulfure tungstique, auquel ne donne point lieu le gaz sulfide hydrique dirigé à travers ses dissolutions acides (p. 267). A proprement parler aussi, l'acide vanadique et l'oxyde vanadique ne peuvent être précipités de leurs dissolutions dans le sulfhydrate ammonique, à l'état de sulfure de vanadium, que par l'acide chlorhydrique (p. 270).

On ne peut pas comprendre au nombre des oxydes de cette classe ceux dans les dissolutions desquels le gaz sulfide hydrique détermine une désoxydation, et par suite un dépôt de soufre, comme il arrive dans les dissolutions de l'oxyde ferrique, de l'acide chromique, de l'acide chlorique, de l'acide bromique, de l'acide iodique et de l'acide sulfureux.

A peine est-il nécessaire de faire remarquer que les dissolu-

tions des chlorures, bromures, iodures et fluorures métalliques se comportent avec le sulfide hydrique de même que celles des oxydes correspondans.

Les sulfures métalliques se comportent tous d'une manière caractéristique au *chalumeau*. Lorsqu'on les chauffe à la flamme du chalumeau, sur du charbon, ou dans un tube de verre ouvert aux deux bouts, tous dégagent de l'acide sulfureux, dont les plus petites quantités se reconnaissent fort aisément à l'odeur. Quand on les chauffe dans un tube ouvert, et qu'on introduit un papier de Fernambouc imbibé d'eau dans la partie supérieure du tube, ce papier blanchit, quelque faible même que soit la quantité d'acide sulfureux qui se dégage (p. 176). Il faut surtout ne point négliger cette épreuve lorsqu'on examine des substances qui contiennent du sulfure d'antimoine, parce qu'alors la faible odeur de l'oxyde antimonique pourrait quelquefois rendre celle de l'acide sulfureux moins sensible. Souvent alors il se sublime en même temps du soufre, mais fréquemment aussi il ne s'en sublime point, ce qui dépend, la plupart du temps, du plus ou moins d'inclinaison donnée au tube pendant qu'on le chauffe. Les substances qui contiennent des sulfures métalliques se comportent de même que les sulfates avec une perle d'acide silicique et de soude (p. 172); cependant si le métal uni au soufre devait colorer cette perle, on peut encore, à l'aide du chalumeau, acquérir d'une autre manière une certitude absolue de la présence du soufre; on fait alors fondre la substance, sur du charbon, avec de la soude, et on la met ensuite sur une feuille d'argent, où on l'humecte; si elle contenait un sulfure métallique, l'argent se trouve taché en noir ou en jaune foncé (p. 172).

Lorsqu'en essayant les sulfures métalliques au chalumeau on a principalement en vue de découvrir le métal, il faut, dans la plupart des cas, chasser le plus complètement possible le soufre au moyen du grillage. On prend, en conséquence, pour pièces d'essai, des lames minces des sulfure métalliques naturels, parce que l'air a plus de prise sur ces lames, et l'on évite les masses rondes et épaisses. On commence aussi par leur donner un feu doux, qui ne soit pas capable de les fondre; si la fusion a lieu, ce que l'on a de mieux à faire est de choisir une autre pièce d'essai,

ou de réduire en poudre la masse fondue. Lorsque le grillage a été poussé jusqu'à un certain point, quelques sulfures n'ont plus la faculté de fondre; on peut alors donner un feu plus vif, afin de décomposer le sulfate qui se forme ordinairement pendant l'opération. Ce grillage s'exécute très-bien sur du charbon.

Ce n'est que quand le grillage est terminé, qu'on peut se servir avec avantage des réactions produites par les flux. C'est surtout lorsqu'on doit recourir à la soude pour opérer la réduction de l'oxyde métallique produit, qu'il importe d'expulser autant que possible tout le soufre; car sans cela il se reproduit des sulfures métalliques, qui ne sont point aussi faciles à reconnaître que les métaux eux-mêmes, ou qui se dissolvent dans le sulfure sodique produit, et sont entraînés par l'eau pendant le lavage.

Les sulfures métalliques sont fixes, à l'abri du contact de l'air, quand les métaux qu'ils contiennent ne sont point volatils. Les métaux volatils, au contraire, forment des sulfures *métalliques* volatils. Cependant ceux-ci paraissent souvent n'avoir pas autant de volatilité que les métaux qu'ils renferment. C'est ce qui a lieu pour les sulfures de mercure, d'arsenic et de sélénium.

Quand on les fait rougir à l'abri du contact de l'air, plusieurs degrés supérieurs de sulfuration des métaux perdent une partie de leur soufre et se convertissent en degrés inférieurs de sulfuration. Cependant il est difficile d'expulser l'excès de soufre assez complètement pour que les degrés inférieurs de sulfuration restent bien purs. Les degrés supérieurs de sulfuration du fer, du cuivre, de l'étain (or musif) et de l'antimoine sont dans ce cas. Calcinés à l'air, la plupart des sulfures métalliques se convertissent en sous-sulfates. J'ai déjà indiqué précédemment la manière dont les sulfosels se comportent à une haute température.

Les sulfures métalliques ont beaucoup de ressemblance les uns avec les autres à l'extérieur. Quelques-uns de ceux qu'on rencontre dans la nature jouissent de l'éclat métallique, comme les métaux eux-mêmes; d'autres n'ont point ce brillant. Ceux que l'art a produits par la voie humide ont souvent, malgré l'identité parfaite de leur composition, une tout autre couleur que ceux qui se trouvent dans la nature et que ceux qui ont été obtenus par la voie sèche. Ainsi, par exemple, le sulfure d'antimoine, soit natu-

rel, soit produit par la voie sèche, a une couleur noire et le brillant métallique, tandis que celui qu'on obtient par la voie humide est rouge et sans éclat. Le sulfure de mercure naturel et celui qu'on prépare par sublimation sont rouges, tandis que celui qu'on obtient par la voie humide est noir.

Beaucoup de sulfures métalliques préparés par la voie humide, surtout parmi ceux qu'on fait naître en versant du sulfhydrate ammonique dans des dissolutions neutres ou alcalines, absorbent l'oxygène de l'air avec une facilité extrême, ce qui n'arrive point à ceux qu'on rencontre dans la nature. Voilà pourquoi le sulfure de fer, qui est noir au moment de sa précipitation, devient déjà d'un brun rouge sur le filtre, le sulfure de manganèse se colore en brun, etc.

Le sulfide hydrique est si facile à reconnaître par son odeur, qu'à peine a-t-on besoin d'un autre moyen pour s'assurer de sa présence, même lorsqu'il n'existe qu'en petite quantité. On pourrait d'ailleurs acquérir cette conviction par le précipité qui aurait lieu en versant dans sa dissolution celle d'un oxyde métallique, et, de préférence à toute autre, une dissolution d'oxyde plombique. On peut aussi le reconnaître à la couleur brune qu'il fait prendre au papier imbibé d'une dissolution d'oxyde plombique. Lorsqu'on soupçonne des traces de gaz sulfide hydrique dans un mélange gazeux, on y suspend un papier imbibé de cette liqueur. Les sulfures métalliques sont déjà faciles à reconnaître au moyen du chalumeau.

La présence de *substances organiques* change moins l'action du gaz sulfide hydrique et du sulfhydrate ammonique sur les oxydes métalliques, qu'elle ne fait à l'égard d'autres réactifs. Aussi l'importance de ces deux réactifs est-elle accrue par le pouvoir qu'ils ont de donner encore des résultats précis lorsque les autres ne fournissent plus que des indications trompeuses. Cependant quelques substances organiques dissoutes dans l'eau peuvent donner, par le gaz sulfide hydrique, des précipités ayant de l'analogie avec certains sulfures métalliques préparés par la voie humide.

6. ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE, Se + H.

A l'état de pureté, le sélénide hydrique forme un gaz incolore. Il a une odeur très-désagréable, qui ressemble parfaitement à celle du gaz sulfide hydrique, mais qui, même quand le gaz est en très-petite quantité, agit de la manière la plus violente sur la trachée-artère et les organes respiratoires. Ce gaz est facilement décomposé par les substances organiques humides, que le sélénium mis à nu colore en rouge, non pas seulement à la surface, mais même jusque dans leur intérieur, principalement lorsqu'elles sont très-poreuses. Il paraît être plus soluble dans l'eau que le gaz sulfide hydrique. La dissolution est incolore; cependant, à l'air, elle prend une teinte rougeâtre, produite par du sélénium mis à nu. Du reste, elle a la plus grande ressemblance avec la dissolution aqueuse du sulfide hydrique. Elle rougit le papier de tournesol, et elle a une saveur hépatique.

Le sélénide hydrique forme avec les oxydes métalliques des composés appelés *séléniures métalliques*. Ce gaz paraît précipiter les divers oxydes métalliques de leurs dissolutions de la même manière que le fait le sulfide hydrique; cependant les oxydes du fer semblent être déjà précipités par lui de leur dissolution neutre quand ils sont unis à des acides forts.

Les séléniures métalliques ont beaucoup de ressemblance avec les sulfures correspondans, sous le rapport de leurs propriétés et de la manière dont ils se comportent avec les réactifs. Cette analogie s'étend jusqu'à ceux qui existent dans la nature. Ils diffèrent des sulfures métalliques et de toutes les autres substances, principalement par les phénomènes qu'ils présentent au *chalumeau*. Lorsqu'on les chauffe à la flamme extérieure, ils répandent une odeur très-forte et répugnante de raifort pourri. Cette odeur est tellement caractéristique, qu'elle suffit pour trahir la présence des moindres traces de sélénium. Avec le verre d'acide silicique et de soude, ils offrent les mêmes réactions que les sulfures métalliques; seulement la couleur rouge ou brune qu'ils communiquent à ce verre disparaît plus aisément par une insufflation prolongée. Quand on les traite avec de la soude, sur du charbon, à la flamme

intérieure du chalumeau, qu'on jette la masse sur une feuille d'argent, et qu'on l'humecte, ils produisent, comme les sulfures métalliques, une tache noire ou brune.

Lorsqu'on chauffe les séléniures métalliques dans un tube de verre ouvert aux deux extrémités, il est souvent facile, en inclinant convenablement le tube, de sublimer une partie du sélénium à l'état de pureté et avec une couleur rouge, tandis que les autres substances s'oxydent. Très-souvent alors cependant il se forme aussi de l'acide sélénieux, qui se dépose, sous la forme d'un réseau cristallin, dans la partie la moins chaude du tube. Si le séléniure métallique est accompagné d'un sulfure métallique, il arrive souvent qu'en opérant ainsi, le sélénium se sublime seul, tandis que le soufre se dégage sous la forme d'acide sulfureux. Le sulfure d'arsenic se sublime quelquefois avec toutes les apparences du sélénium; mais, quand on le traite avec de la soude, sur du charbon, il répand l'odeur de l'arsenic, et non pas celle du sélénium.

Le sulfide sélénique ne forme pas de sulfosels avec les sulfobases métalliques; mais les sélénibases métalliques produisent des *sélénisels* en s'unissant aux combinaisons du sélénium avec les métaux dont les oxydes jouent le rôle d'acides.

Les moindres quantités de séléniures métalliques se reconnaissent aisément à l'odeur que ces composés exhalent au chalumeau.

7. ACIDE TELLURHYDRIQUE, $Te + H$.

Le telluride hydrique, à l'état de pureté, est gazeux, et son odeur ressemble à celle du gaz sulfide hydrique. Il rougit le papier de tournesol, et se dissout dans l'eau. La dissolution est incolore; mais lorsqu'on la met en contact avec l'air, du tellure s'y dépose, avec une couleur brune.

Le telluride hydrique forme, avec les oxydes métalliques, des *tellurures métalliques*, qui paraissent jouir de propriétés analogues à celles des sulfures métalliques, analogie à laquelle participent aussi ceux qu'on rencontre dans la nature. Cependant lorsqu'on fait digérer les tellurures métalliques avec de l'acide nitrique, le tellure ne paraît point s'oxyder ni se dissoudre plus tard que le métal qui est combiné avec lui. La dissolution donne souvent avec

beaucoup de facilité des cristaux d'une combinaison de l'oxyde métallique avec de l'acide tellureux.

Quand on grille les tellurures métalliques dans un tube de verre, à la flamme du *chalumeau*, on obtient un sublimé d'acide tellureux. S'il se manifeste alors une odeur de raifort, on doit en conclure que le tellurure contenait du sélénium.

8. ACIDE CYANHYDRIQUE, NG + H.

L'acide cyanhydrique est un hydracide à radical composé. Il résulte d'une combinaison de cyanogène (carbure de nitrogène) et d'hydrogène. Quoiqu'il fasse partie, à proprement parler, de la série des substances dites organiques, et qu'on ne puisse le produire qu'à l'aide de ces substances, cependant la haute importance du rôle qu'il joue exige que nous rapportions ici, par forme d'appendice, celles de ses propriétés à l'aide desquelles on peut aisément le reconnaître et le distinguer d'autres substances.

A l'état de pureté, l'acide cyanhydrique constitue un liquide incolore, très-volatil, qui a une odeur particulière et très-forte. Son odeur est ordinairement comparée à celle de l'eau distillée d'amandes amères, dans laquelle il existe; mais elle n'est pas, à beaucoup près, aussi agréable que cette dernière : loin de là, elle est au contraire désagréable, et quand l'acide est pur, elle est irritante et nuisible au plus haut degré. L'acide cyanhydrique pur devient solide à un grand froid; comme il est déjà très-volatil à une basse température, il produit en s'évaporant un froid assez intense pour le solidifier. Il se décompose même à l'abri de l'air atmosphérique : la décomposition s'accomplit tantôt rapidement, et tantôt aussi avec lenteur. L'acide se colore d'abord en rougeâtre, puis finit par devenir d'un brun foncé, et il se dépose alors une matière charbonneuse; en même temps il se forme aussi de l'ammoniaque, qui se combine avec la portion d'acide non décomposée. On prépare rarement l'acide anhydre, à cause de ses propriétés fortement vénéneuses.

L'acide cyanhydrique se dissout facilement, et en toutes proportions, dans l'eau : la dissolution exhale une odeur semblable à la sienne, plus faible seulement, à proportion de la quantité d'eau avec

laquelle l'acide s'y trouve combiné. Il est très-soluble aussi dans l'alcool. Il reste long-temps sans se décomposer dans la dissolution tant aqueuse qu'alcoolique; cependant, lorsque la liqueur est très-concentrée, elle prend ordinairement une légère teinte brune au bout de plusieurs mois.

L'*acide chlorhydrique* concentré décompose l'acide cyanhydrique aqueux concentré. Ce dernier prend par-là, en peu de temps, la forme d'une masse cristalline, qui, d'après Pelouze, est composée de chlorure ammonique et d'acide formique.

L'*acide sulfurique* exerce un mode analogue de décomposition sur l'acide cyanhydrique, seulement avec plus de lenteur et de difficulté. Il le convertit en sulfate ammonique et en acide formique; mais lorsqu'on a employé un excès d'acide sulfurique, et que cet acide n'était point étendu, l'acide formique se transforme lui-même en gaz oxyde carbonique et en eau.

L'acide cyanhydrique forme, avec les oxydes métalliques, des composés appelés *cyanures métalliques*. Quand on verse une dissolution alcaline en excès dans de l'acide cyanhydrique aqueux, l'odeur de celui-ci disparaît, et il se forme un cyanure de métal alcalisable. Le même phénomène n'arrive point avec les eaux distillées d'amandes amères et de laurier-cerise, qui contiennent cependant de l'acide cyanhydrique, parce que ce n'est pas à celui-ci seul que ces eaux sont redevables de leur odeur, qui tient en même temps à une huile essentielle (hydrure de benzoïle).

L'acide cyanhydrique a une forte affinité pour quelques oxydes métalliques, ou plutôt le cyanogène pour certains métaux. L'affinité pour d'autres est, au contraire, assez faible. Plusieurs de ces cyanures se décomposent avec beaucoup de facilité dans leurs dissolutions. A cette catégorie appartiennent les combinaisons du cyanogène avec les métaux des alcalis et des terres alcalines. Quoique ces combinaisons ne subissent pas de décomposition quand on les fait rougir à l'abri du contact de l'air, cependant leurs dissolutions aqueuses, qui réagissent toujours à la manière des alcalis, se décomposent aisément quand on les laisse exposées à l'air et lorsqu'on les chauffe dans des vaisseaux clos. Cette décomposition a pour résultat que le cyanogène et l'eau se convertissent réciproquement en ammoniaque et en formiate alcalin. Si

les cyanures de métaux alcalisables contiennent un excès d'alcali, la calcination les transforme aussi en ammoniaque et en formiate alcalin; et si l'on continue le feu, l'eau de l'alcali décompose ce dernier sel en carbonate alcalin et en gaz hydrogène.

Parmi les combinaisons du cyanogène avec les métaux proprement dits, il y en a beaucoup qui ne sont point décomposées, même par des acides forts. Dans le nombre, on distingue le cyanure argentique, le cyanure mercurique, etc., qui résistent à l'action des acides sulfurique et nitrique. Les cyanures métalliques paraissent être décomposés pour la plupart, mais non pas tous cependant, par l'acide chlorhydrique, qui les convertit en chlorures métalliques, et met en liberté de l'acide cyanhydrique; seulement il est nécessaire de ne pas employer un excès d'acide chlorhydrique, parce qu'alors l'acide cyanhydrique subirait le mode de décomposition qui a été indiqué plus haut.

L'acide cyanhydrique, à l'état de liberté dans sa dissolution aqueuse, se reconnaît tant à son odeur particulière qu'à l'aide des réactifs suivans.

Une dissolution de *nitrate argentique* produit sur-le-champ, dans une dissolution d'acide cyanhydrique pur, un précipité blanc, qui se sépare aisément lorsqu'on remue la liqueur, est insoluble dans l'acide nitrique étendu, mais se dissout dans l'ammoniaque libre. L'odeur de l'acide cyanhydrique disparaît par l'addition de la dissolution argentique. Le précipité de cyanure argentique est presque insoluble dans l'eau. Quand on précipite du nitrate argentique par un grand excès d'acide cyanhydrique, de manière que le tout exhale fortement l'odeur de ce dernier, la liqueur séparée du cyanure argentique par la filtration ne fait plus, si l'on y verse ensuite de l'acide chlorhydrique, que prendre une teinte opaline, et ne donne point un précipité abondant de chlorure argentique. Au contraire, le cyanure argentique n'est point insoluble dans un excès de la dissolution du nitrate argentique; mais celle-ci paraît n'en pas dissoudre la moindre parcelle lorsqu'elle est suffisamment étendue. Le cyanure argentique se dissout complètement dans une solution de cyanure potassique : cependant l'acide nitrique étendu le précipite ensuite de cette dissolution, en décomposant le cyanure potassique. Si l'on ajoute une dissolution de nitrate

argentique à l'eau distillée d'amandes amères ou de laurier-cerise, on ne voit ordinairement apparaître qu'une teinte opaline, et il n'y a qu'une petite partie de l'acide cyanhydrique contenu dans la liqueur qui se précipite à l'état de cyanure argentique. Cet effet n'a lieu que quand on emploie une dissolution de nitrate argentique à laquelle on a ajouté un excès d'ammoniaque, de sorte que le précipité produit est dissous par cette dernière. Il faut ensuite, après avoir agité le mélange, rendre la liqueur un peu acide, en y versant de l'acide nitrique, ce qui détermine la séparation de la totalité du cyanure argentique.

Versé dans une dissolution de *nitrate mercureux*, l'acide cyanhydrique opère sur-le-champ la réduction de l'oxyde mercureux; du mercure métallique se précipite, tandis que du cyanure mercurique reste en dissolution. L'eau distillée d'amandes amères détermine également cette réduction de l'oxyde mercureux.

Quand on verse de l'acide cyanhydrique dans une dissolution d'*acétate cuivrique*, il se produit un précipité vert jaunâtre, de cyanure cuivrique, qui peu à peu devient plus vert, et se compose alors d'un mélange de cyanures cuivreux et cuivrique, du cyanogène se dégageant. Ce précipité est décomposé et dissous par l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique étendu et aussi l'acide nitrique le convertissent en cyanure cuivreux blanc. Des phénomènes analogues ont lieu quand on verse de l'acide cyanhydrique dans une dissolution de sulfate cuivrique.

Une dissolution d'*oxyde ferreux* ou d'*oxyde ferrique* n'éprouve aucun changement de la part de l'acide cyanhydrique. Cependant, si l'on ajoute un peu d'alcali à ce dernier acide, alors constamment il détermine un précipité dans les dissolutions de fer. Si l'on opère sur une dissolution ferrique qui ne contienne aucune trace d'oxyde ferreux, il s'en produit un de couleur rouge-brune franche, qui ne consiste qu'en oxyde ferrique, et qui se dissout complètement dans l'acide chlorhydrique étendu. Si l'on agit sur une dissolution ferreuse contenant aussi de l'oxyde ferrique, le précipité qui prend naissance est ordinairement d'un vert bleu. Quand on verse de l'acide chlorhydrique étendu sur ce précipité vert, l'excès d'oxyde ferreux et l'oxyde ferrique se dissolvent, et il reste un précipité bleu (bleu de Prusse), qui souvent n'est rassemblé com-

plètement qu'au bout d'un assez long espace de temps, et qui a quelquefois une teinte verdâtre.

Pour découvrir l'acide cyanhydrique par la production du bleu de Prusse, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est d'employer une dissolution de sulfate ferreux ordinaire, qu'on a laissée pendant un court espace de temps exposée à l'action de l'air, afin qu'il s'y forme une suffisante quantité d'oxyde ferrique. C'est là la méthode à laquelle on a recours le plus ordinairement pour trouver l'acide cyanhydrique, sans craindre de commettre d'erreur. Les dissolutions des cyanures métalliques alcalins sont également converties en bleu de Prusse par une dissolution de fer contenant à la fois de l'oxyde ferreux et de l'oxyde ferrique : cependant, comme ces dissolutions contiennent ordinairement un excès d'alcali, il est bon aussi, dans ce cas, après qu'on a versé la dissolution de fer, d'ajouter un peu d'acide chlorhydrique étendu. Les dissolutions d'autres cyanures métalliques, par exemple celle du cyanure mercurique, ne sont point précipitées par les dissolutions de fer. L'acide cyanhydrique dissous dans l'eau obtenue par la distillation de plusieurs végétaux, comme, par exemple, les amandes amères, le laurier-cerise, etc., peut également produire du bleu de Prusse par le procédé qui vient d'être indiqué : cependant, l'odeur caractéristique de ces eaux ne s'efface point à l'apparition du précipité, par la raison qui a été donnée précédemment (p. 417).

Les dissolutions des sels mercuriques, plombiques et barytiques ne produisent pas de précipité dans celle de l'acide cyanhydrique.

Les cyanures des métaux qui produisent les alcalis et les terres alcalines ne se décomposent point, comme il a déjà été dit précédemment, lorsqu'on les fait rougir, si toutefois ils ne sont pas mêlés avec un excès de base. Les combinaisons du cyanogène avec les métaux proprement dits se décomposent de diverses manières à une température élevé eQuelques-unes, lorsqu'on les chauffe à l'abri du contact de l'air, se convertissent en carbures métalliques, tandis que du gaz nitrogène se dégage, et si la chaleur n'a pas été trop forte, ces carbures sont pyrophoriques ; c'est ce qui arrive aux cyanures plombique et zincique. D'autres cyanures métalliques dégagent du gaz cyanogène quand on les chauffe, et laissent du métal pur ; ce cas est celui du cyanure argentique sec, du cyanure mercu-

rique, etc. La plupart, au contraire, donnent du gaz cyanogène et du gaz nitrogène, et laissent un mélange de métal à l'état régulin et de carbure métallique.

Le *cyanogène* qui se dégage dans ces opérations est un gaz incolore, qui a une odeur piquante, particulière et différente de celle de l'acide cyanhydrique. On peut, par la pression, le condenser en un liquide incolore. Lorsqu'on y met le feu, il brûle avec une flamme bleuâtre, qui a une teinte de rouge. L'eau le dissout, mais en quantité peu considérable ; la dissolution a la même odeur que le gaz. Le mercure n'absorbe pas le gaz cyanogène ; mais ce gaz est absorbé par les dissolutions des alcalis, avec lesquelles il forme des liqueurs brunes.

Les cyanures métalliques, de même que les sulfures et fluorures métalliques, produisent des combinaisons doubles en s'unissant les uns avec les autres. Ces composés ne se forment point directement par la combinaison des cyanures de métaux dont les oxydes jouent le rôle d'acides puissans avec des cyanures métalliques basiques ; mais ce sont principalement les cyanures ferreux et ferrique qui se combinent avec d'autres cyanures métalliques ; cependant les combinaisons du cyanogène avec le zinc, le cadmium, le manganèse, le cobalt, le nickel, le cuivre (le cyanure cuivreux surtout, et moins le cyanure cuivrique), le mercure, l'argent, l'or, le platine, le palladium et l'iridium, produisent également des cyanures doubles avec d'autres cyanures métalliques, principalement avec les cyanures des métaux alcalisables. La plupart de ces cyanures doubles peuvent être obtenus en cristaux très-prononcés. Le cyanure ferreux est une masse blanche, qui absorbe rapidement l'oxygène atmosphérique, et devient en peu de temps bleue à l'air, par la formation de bleu de Prusse. Le cyanure ferrique n'est point connu à l'état de pureté ; mais les cyanures doubles que lui et le cyanure ferreux forment avec d'autres cyanures métalliques, sont les plus importantes et les plus connues de toutes ces combinaisons.

Parmi les *cyanures ferroso-métalliques*, ceux qui doivent naissance aux cyanures des métaux des alcalis et des terres alcalines, sont solubles dans l'eau. Ceux que forment les cyanures des métaux de terres et des métaux proprement dits, sont pour la plupart insolubles dans ce liquide, et ne se dissolvent ordinairement pas

non plus dans les acides libres. La dissolution du cyanure ferroso-potassique, au moyen de laquelle on détermine la production de ces cyanures doubles, en la versant dans les dissolutions des terres et des oxydes métalliques proprement dits, n'est donc point un réactif à dédaigner pour la recherche de ces oxydes. Voilà pourquoi, dans ce qui précède, lorsque j'ai parlé de la manière dont les réactifs se comportent avec les bases, j'ai décrit aussi en détail les réactions qu'une dissolution de cyanure ferroso-potassique détermine dans celles des différens oxydes métalliques. Les cyanures ferroso-métalliques ayant pour base les métaux des alcalis et des terres alcalines, ont tous une couleur jaune claire, quand ils sont cristallisés. Ils ne se décomposent que lentement lorsqu'on les fait rougir à l'abri du contact de l'air. Le cyanure ferreux se convertit en carbure de fer, tandis que du gaz nitrogène se dégage ; le cyanure du métal alcalin, au contraire, ne se décompose point. Les cyanures ferroso-métalliques qui ont pour base les cyanures des métaux proprement dits éprouvent, quand on les chauffe à l'abri du contact de l'air, une décomposition dont le résultat est tantôt que le cyanure métallique se résout en métal, qui reste avec le carbure de fer formé aux dépens du cyanure ferreux, et en cyanogène, qui se dégage, en même temps que du gaz nitrogène ; tantôt qu'il reste un carbure métallique double, et que du gaz nitrogène seul se dégage.

La présence du cyanure ferreux n'est point indiquée, dans les dissolutions des cyanures ferroso-métalliques ayant pour bases les métaux des alcalis et des terres alcalines, par les réactifs dont on se sert communément pour constater celle du fer. On serait tenté de croire que, dans ces dissolutions, le fer devrait se comporter de la même manière que dans une dissolution ferreuse ; mais tous les réactifs qui ont été cités p. 67 à 73 ne produisent aucun changement dans les dissolutions des cyanures ferroso-métalliques, et il n'y a même point d'exception à faire, sous ce rapport, pour le sulfhydrate ammonique. Les seuls acides libres, principalement concentrés, font naître dans ces dissolutions, surtout quand on les chauffe avec elles, des précipités, qui d'abord sont blancs et composés de cyanure ferreux, mais qui, par le contact de l'air, ne tardent point à bleuir et à se convertir en bleu de Prusse. Dans

cette opération, le cyanure métallique combiné avec le cyanure ferreux se décompose, et de l'acide cyanhydrique se dégage. Les acides même étendus donnent lieu à cette réaction; seulement, avec eux, elle est moins prononcée et exige un laps de temps plus long que quand les acides sont concentrés. Ordinairement alors, quand la dilution est portée à un haut degré, on ne voit point paraître le précipité blanc, et presque toujours il s'en produit, avec le temps, un bleu et peu considérable. Voilà pourquoi la dissolution du cyanure ferroso-potassique n'est réellement pas un réactif bien recommandable pour les dissolutions des oxydes métalliques, lorsque celles-ci sont acides; car la teinte des précipités diversement colorés est toujours plus ou moins modifiée par le bleu qui s'y mêle en vertu de la cause dont il vient d'être parlé. L'acide nitrique ne produit point avec le temps de coloration bleue dans ces dissolutions, mais il leur communique lentement une couleur brune, parce que le cyanogène se décompose.

Lorsqu'on veut constater d'une manière précise la présence du fer dans les cyanures ferroso-métalliques, il faut ou les faire rougir pendant long-temps à l'air, ce qui convertit le fer en oxyde ferrique, qu'on peut aisément reconnaître au moyen des réactifs ordinaires, après l'avoir dissous dans un acide, ou traiter ces sels à chaud par l'acide nitrique fumant, et ajouter ensuite de l'acide chlorhydrique, procédé à l'aide duquel on obtient également une dissolution d'oxyde ferrique, ou enfin les chauffer avec de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'excès de ce dernier soit volatilisée. On peut aussi reconnaître la dissolution du cyanure ferroso-métallique par les précipités qu'elle donne avec les dissolutions des différens oxydes métalliques, et surtout avec celles de l'oxyde ferrique (p. 75).

Parmi les *cyanures ferrico-métalliques*, dont on doit la découverte à L. Gmelin, il n'y a non plus de solubles dans l'eau que ceux qui contiennent un cyanure de métal d'alcali ou de terre alcaline. Ceux-là ont une couleur rouge. Ceux qui contiennent des métaux proprement dits sont presque tous insolubles, et chacun a sa couleur caractéristique. Tel est le motif qui m'a déterminé, en faisant connaître précédemment la manière dont les bases se comportent avec les réactifs, à exposer en détail les réactions produites

par le cyanure ferrico-potassique dans les dissolutions des divers oxydes métalliques. On pourrait croire que le fer se comporte comme oxyde ferrique dans les dissolutions des cyanures ferrico-métalliques ; mais les réactifs ordinaires n'y peuvent pas plus démontrer la présence de ce métal que dans les dissolutions ferroso-métalliques. Pour parvenir à la mettre en évidence, il faut faire rougir fortement ces combinaisons à l'air, ou les traiter par l'acide nitrique fumant et l'acide chlorhydrique, ou par l'acide sulfurique. Traitées par les acides, les dissolutions des cyanures ferrico-métalliques prennent une couleur verte, et il se dépose avec le temps une petite quantité d'un précipité bleu. Voilà pourquoi le cyanure ferrico-potassique est, dans certains cas, un réactif peu recommandable, surtout lorsque les dissolutions d'oxydes métalliques qu'on se propose d'essayer avec son secours sont acides. Quand on chauffe ces combinaisons à l'abri du contact de l'air, elles paraissent se convertir, par la première action de la chaleur, en cyanures ferroso-métalliques correspondans, dont la production est accompagnée d'un dégagement de gaz cyanogène et de gaz nitrogène, avec résidu d'une petite quantité de carbure de fer ; une chaleur plus forte fait ensuite éprouver à ces nouveaux cyanures le genre de décomposition dont il a été parlé précédemment.

Quant aux cyanures doubles qui résultent de la combinaison d'autres cyanures métalliques avec des cyanures de métaux alcalisables, il s'en trouve aussi beaucoup parmi eux, lorsqu'ils sont solubles, dans lesquels la présence du métal ne peut point être découverte au moyen des réactifs ordinaires, spécialement du gaz sulfide hydrique et du sulfhydrate ammonique. Suivant Rammelsberg, ce sont surtout les cyanures doubles d'argent, de mercure et de cadmium, dont les métaux sont facilement et complètement précipités par ces réactifs, à l'état de sulfures métalliques, tandis qu'à l'égard des cyanures doubles de cuivre, de zinc, de cobalt, de nickel et de manganèse, la précipitation n'a point lieu du tout, ou du moins ne s'opère qu'au bout d'un certain laps de temps, et n'est pas complète, comme il arrive pour ceux de fer.

La combinaison du cyanogène et du soufre produit, avec l'hydrogène, l'*acide sulfocyanhydrique*, qui se présente sous la forme d'un liquide incolore, fortement acide, et ayant une odeur piquan-

te, mais sans nulle analogie avec celle de l'acide cyanhydrique. Cet acide bout à peu près à la température de l'eau bouillante.

L'acide sulfocyanhydrique donne avec les oxydes métalliques des *sulfocyanures métalliques*, parmi lesquels ceux qui contiennent un métal alcalisable sont solubles dans l'eau. Les dissolutions sont incolores. Elles se distinguent principalement en ce que, quand on y verse une dissolution d'oxyde ferrique, il ne se produit pas de précipité, mais la liqueur prend une teinte rouge de sang si foncée, même lorsque l'oxyde ferrique est en aussi petite quantité que possible, qu'on peut à juste titre considérer la dissolution du sulfocyanure potassique comme le réactif le plus sensible pour faire découvrir les moindres traces d'oxyde ferrique. La dissolution du sulfocyanure potassique produit encore une couleur de sang bien manifeste avec celle d'oxyde ferrique, alors même que le sulfhydrate ammonique ne teint point sensiblement cette dernière en noir. La couleur rouge de la liqueur a quelque analogie avec celle qui se produit quand on mêle ensemble des dissolutions ferriques et des dissolutions d'acétates et de formiates; cependant elle est beaucoup plus intense. La dissolution du sulfocyanure potassique ne produit point de couleur rouge avec les sels ferreux, quand on peut les obtenir parfaitement exempts d'oxyde ferrique : cependant cette couleur ne tarde pas à s'y manifester si on laisse la liqueur à l'air. C'est pourquoi la teinte rouge du liquide disparaît quand on met de la limaille de fer dans ce dernier, et qu'on la laisse en contact avec lui pendant quelque temps. L'addition d'une petite quantité d'acide libre ne change point la couleur rouge de sang du liquide. Celle d'une plus grande quantité d'acide la rend un peu plus claire. Une quantité suffisante d'acide nitrique la fait disparaître en totalité, mais seulement au bout de quelque temps, et elle ne reparaît plus ensuite lorsqu'on ajoute de la dissolution ferrique. Les acides oxalique, iodique, phosphorique et arsenique détruisent également cette couleur; mais alors elle reparaît ensuite par une addition de dissolution ferrique. La dissolution du chlorure stanneux l'efface d'une manière rapide, ainsi que celle du sulfide hydrique; mais l'acide sulfureux ne la détruit point à froid, quoiqu'il la fasse disparaître avec le secours de la chaleur. L'ammoniaque décolore sur-le-champ la liqueur rouge,

en y déterminant un précipité d'oxyde ferrique. Le sulfhydrate ammonique y fait naître un précipité de sulfure de fer noir.

La dissolution du sulfocyanure potassique donne, avec une dissolution d'*oxyde cuivrique*, lorsque les deux liqueurs ne sont point trop étendues, un précipité noir, qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique. Quand les deux dissolutions sont étendues, leur mélange ne fait que produire une coloration verte de la liqueur. Si l'on ajoute à cette liqueur verte un peu d'une dissolution de chlorure stanneux dans de l'acide chlorhydrique étendu, il se forme sur-le-champ un précipité blanc, de sulfocyanure cuivreux. Comme ce précipité a lieu même dans des liqueurs étendues, le sulfocyanure potassique est un réactif utile pour découvrir l'oxyde cuivrique et l'oxyde cuivreux; naturellement ce dernier se précipite aussi sans addition de chlorure stanneux. Le précipité noir est également converti de suite en un blanc par la dissolution du chlorure stanneux; la même chose arrive par l'effet d'un repos prolongé.

La dissolution du sulfocyanure potassique donne, avec une dissolution de *nitrate argentique*, un précipité blanc, qui est insoluble non-seulement dans l'acide nitrique étendu, mais encore dans l'ammoniaque.

Une dissolution de *nitrate mercureux* est réduite par une dissolution de sulfocyanure potassique, comme par l'acide cyanhydrique.

SECTION III.

DES CORPS SIMPLES.

1. OXYGÈNE, O.

L'oxygène constitue un gaz incolore et inodore, qui est presque insoluble dans l'eau, et qui n'altère ni l'eau de chaux, ni la teinture de tournesol. Il est plus pesant que l'air atmosphérique; sa pesanteur spécifique est de 1,1026. Ce qui le distingue principalement des autres gaz, c'est la propriété qu'il a d'entretenir avec beaucoup de vivacité la combustion des corps combustibles. Aussi lorsqu'on plonge une allumette en ignition dans une cloche pleine de ce gaz, elle prend feu sur-le-champ, et brûle avec une flamme beaucoup

plus éclatante que dans l'air atmosphérique. Plusieurs gaz qui n'entretiennent point la combustion acquièrent cette propriété lorsqu'ils sont mêlés avec du gaz oxygène : voilà pourquoi aussi les corps combustibles peuvent brûler dans l'air atmosphérique.

Quand on mêle du gaz oxygène, ou des gaz qui en contiennent, comme de l'air atmosphérique, avec du gaz hydrogène, ou des gaz dans la composition desquels entre ce dernier, comme le gaz sulfide hydrique, les gaz carbures d'hydrogène, etc., et qu'on met le feu au mélange, il résulte de là une forte détonation et une diminution de volume des gaz. Comme, dans cette expérience, il se combine exactement un volume de gaz oxygène avec deux volumes de gaz hydrogène, pour produire de l'eau, on peut aisément, d'après la quantité de gaz qui a disparu, déterminer celle d'oxygène qui était contenue dans le mélange.

2. HYDROGÈNE, H.

L'hydrogène est un gaz incolore, inodore, qui cependant acquiert une odeur désagréable par son mélange avec de petites quantités de substances étrangères. On peut y mettre le feu, et il brûle alors avec une flamme qui n'est pas très-visible en plein jour. Lorsqu'on le mêle avec du gaz oxygène, et qu'on met le feu au mélange, il brûle en faisant explosion. La diminution de volume qui résulte de cette expérience peut servir à déterminer aisément la quantité d'hydrogène qui entrait dans le mélange, puisqu'elle s'élève aux deux tiers du gaz qui a disparu. Le gaz hydrogène est le plus léger de tous les gaz connus. Sa pesanteur spécifique, comparée à celle de l'air atmosphérique, est de 0,0688.

3. NITROGÈNE, N.

Le nitrogène est un gaz incolore et inodore, qu'on a plus de peine à reconnaître que les autres. Il ne peut pas entretenir la combustion, ce qui fait que les corps en ignition s'éteignent quand on les y plonge. On ne peut point l'enflammer, propriété qui le distingue du gaz hydrogène. Il ne trouble point l'eau de chaux avec laquelle on l'agite. Sa pesanteur spécifique, comparée à celle de

l'air atmosphérique, est de 0,976. Lorsqu'il est mêlé avec plusieurs autres gaz, il n'y a souvent d'autre manière de constater sa présence qu'en séparant quantitativement les autres gaz d'avec lui. Une méthode qu'on a proposée pour le reconnaître, et qui consiste à le mêler avec des gaz oxygène et hydrogène, à enflammer le mélange par l'étincelle électrique, et à rechercher, au moyen de l'acide sulfurique concentré et d'une dissolution de sulfate de fer, si le résidu contient de l'acide nitrique, ne convient pas, du moins à l'égard des mélanges gazeux qu'on peut faire détoner. *Voyez* la seconde partie de ce manuel.

4. SOUFRE, S.

Le soufre est solide à la température ordinaire. Il a une cassure conchoïde et une couleur jaune. Il est translucide, rarement transparent, lorsqu'on l'a obtenu cristallisé au moyen de certains dissolvans, ou tel qu'il se présente dans la nature. Quand on l'a fait fondre, il est transparent après le refroidissement; mais il ne tarde pas à devenir complètement opaque. Celui qu'on précipite, sous forme de poudre, de dissolutions qui contiennent du sulfide hydrique libre, a une couleur blanchâtre; c'est ce qui arrive, par exemple, à celui qui se précipite d'une dissolution de sulfide hydrique abandonnée à l'air, ou des dissolutions de sulfures alcalins dans lesquelles on verse un acide. Mais le soufre pulvérulent a sa couleur jaune propre lorsqu'il se précipite des dissolutions qui ne contiennent pas de sulfide hydrique libre, par exemple de celles des hyposulfites auxquelles on ajoute un acide. Le soufre est cassant, et quand on y met le feu, il brûle à l'air avec une flamme bleue, en répandant l'odeur de l'acide sulfureux, qui seul alors se produit; il ne se forme que de l'acide sulfureux, et point d'acide sulfurique, même pendant la combustion du soufre dans le gaz oxygène. La pesanteur spécifique de ce corps, comparée à celle de l'eau, est de 1,98.

Le soufre entre en fusion à une température un peu plus élevée que celle de l'eau bouillante, et, dans cet état, il est parfaitement liquide. Si on le chauffe davantage, il s'épaissit, brunit, et devient visqueux; mais il reprend sa liquidité première et sa limpidité

lorsqu'on abaisse la température. Si l'on verse de l'eau sur du soufre en fusion épaisse, on obtient une masse brune, visqueuse, qui ne devient solide, cassante et jaune qu'au bout de long-temps. Si, le soufre étant à l'état de fusion épaisse, on le chauffe encore davantage, et autant que possible à l'abri du contact de l'air, il bout et se convertit en un gaz jaune orangé, dont la couleur ressemble à celle des vapeurs de l'acide nitrique fumant. Ce gaz, quand on y met le feu, brûle à l'air, de même que le soufre, avec une flamme bleue, et en répandant une odeur d'acide sulfureux. Le soufre se reconnaît aisément à cette odeur, même quand il est tellement mêlé avec des matières étrangères que ses qualités extérieures s'en trouvent masquées.

Si l'on fait digérer ou bouillir pendant long-temps du soufre avec de l'acide nitrique de force ordinaire, il se dissout, parce qu'il est converti en acide sulfurique. Mais sa dissolution complète n'a lieu qu'avec une extrême difficulté, et elle exige que l'acide nitrique soit fréquemment renouvelé. Cette dissolution complète du soufre s'effectue plus rapidement dans l'acide nitrique fumant. Le soufre n'est point attaqué par l'acide chlorhydrique. L'eau régale, au contraire, le dissout plus facilement que l'acide nitrique seul. Lorsqu'on dirige un courant de gaz chlore sur du soufre en poudre, il se convertit en chlorure sulfurique. Une dissolution de potasse pure le dissout, surtout à la chaleur de l'ébullition : la dissolution contient alors du sulfure de potassium et de l'hyposulfate potassique. Une dissolution de carbonate potassique le dissout aussi, avec les mêmes phénomènes, mais plus difficilement néanmoins que la potasse pure. L'ammoniaque est sans action sur le soufre. Quand on fait fondre ce dernier avec un nitrate d'alcali fixe, il se forme du sulfate alcalin.

5. SÉLÉNIUM, Se.

Le sélénium est solide à la température ordinaire, et cassant. Il a une cassure conchoïde et l'éclat métallique. Sa couleur est noire ou d'un gris foncé. Il est opaque. En fils minces, il est d'un rouge de rubis et translucide. Réduit en poudre très-fine, il paraît d'un rouge foncé. Lorsqu'on l'a séparé sous forme de poudre

d'une dissolution d'acide sélénieux, par l'acide sulfureux, le zinc ou d'autres moyens, cette poudre est d'un rouge de cinnabre et volumineuse; si on la fait bouillir, elle devient noire et s'agglutine. La pesanteur spécifique du sélénium est de 4,32.

Quand on chauffe le sélénium, il commence par se ramollir, puis il devient visqueux, et ensuite il entre en fusion. Si on le chauffe avec plus de force encore, et autant que possible à l'abri du contact de l'air, il bout et se volatilise. Le gaz a une couleur jaune, qui est moins foncée que celle du soufre gazeux. A l'air, il prend feu quand on l'approche d'un corps en combustion, et brûle avec une flamme bleue. Pendant qu'on le chauffe, en quelque petite quantité qu'il soit, il exhale une odeur très-caractéristique de raifort pourri. Cette odeur le fait aisément reconnaître. Lorsqu'on le chauffe à l'air, sans aller jusqu'à le faire rougir, il forme seulement une fumée rouge, qui est composée de sélénium pulvérulent; mais l'odeur de raifort ne se développe qu'à une chaleur plus forte.

L'acide nitrique et l'eau régale oxydent et dissolvent le sélénium avec un peu de peine, il est vrai, mais beaucoup plus aisément toutefois que le soufre; dans les deux cas, il ne se forme que de l'acide sélénieux, et aucune trace d'acide sélénique. Le sélénium n'est point soluble dans l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlore sur du sélénium échauffé, on obtient tantôt du chlorure sélénieux liquide, et tantôt, si le chlore gazeux est plus abondant, du chloride sélénieux solide. Le sélénium se dissout, mais plus difficilement que le soufre, dans une dissolution de potasse pure avec laquelle on le chauffe. Si l'on fait bouillir le sulfide sélénieux avec une dissolution de potasse, le soufre est d'abord dissous, et si la potasse ne se trouve pas en quantité suffisante, il reste du sélénium pur. Quand on fond le sélénium avec un nitrate d'alcali fixe, il se produit du séléniate alcalin.

6. PHOSPHORE, P.

Le phosphore est solide à la température ordinaire, de couleur blanche, translucide, flexible comme de la cire, et plus pesant que l'eau. Sa pesanteur spécifique est de 1,77. Il entre en fusion dès

que la chaleur s'élève à + 35°, et par conséquent lorsqu'on verse dessus de l'eau chaude. Dans des vaisseaux clos, il peut, à une température plus élevée, se volatiliser et être distillé. Son gaz est incolore.

A l'air, le phosphore s'enflamme très-aisément, et il suffit souvent d'un frottement léger pour cela. En été, lorsque la température est un peu élevée, il prend feu quelquefois de lui-même à l'air, surtout lorsqu'il est placé sur des corps hérissés d'inégalités, comme sur du papier gris grossier; en hiver même, il suffit de circonstances légères, et souvent imprévues, pour l'enflammer. Il brûle avec une flamme intense, et en répandant une épaisse fumée blanche. Il luit dans l'obscurité; cette propriété devient plus prononcée lorsqu'il est plongé dans de l'acide nitrique, de manière à dépasser un peu le niveau de la liqueur. A l'air, il exhale des vapeurs blanches.

L'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent plus aisément que le soufre et le convertissent en acide phosphorique. Lorsqu'on fait digérer ou bouillir pendant long-temps une grande quantité de phosphore dans moins d'acide nitrique qu'il n'en faut pour l'oxyder complètement, on obtient de l'acide phosphoreux, avec de l'acide phosphorique. Le phosphore est insoluble dans l'acide chlorhydrique. Quand, après l'avoir chauffé, on l'expose à un courant de chlore gazeux, il y brûle, et se convertit en chloride phosphorique solide, ou en chloride phosphoreux liquide, suivant la quantité de chlore qu'on emploie. Le phosphore se dissout dans une dissolution de potasse pure, avec dégagement de gaz phosphure trihydrique; la dissolution contient ensuite du phosphate et de l'hypophosphite potassiques. Cependant, lorsqu'après la dissolution complète du phosphore, on fait encore bouillir pendant long-temps le tout dans un excès de potasse, la liqueur finit par ne plus contenir que du phosphate potassique; car, sous l'influence de l'excès de potasse, l'acide de l'hypophospbite se transforme en acide phosphorique, avec dégagement de gaz hydrogène.

Les combinaisons du phosphore avec les métaux, appelées *phosphures métalliques*, sont encore peu connues. Celle avec le potassium donne, quand on la traite par l'eau, du gaz phosphure trihydrique et de l'hypophosphite potassique. Les phosphures de cal-

cium et de barium se comportent de la même manière que celui de potassium, quand ils sont mêlés avec du phosphate calcique ou du phosphate barytique : on les obtient dans cet état en traitant les terres échauffées par du phosphore. Si l'on fait bouillir ces combinaisons avec de l'eau, il se dégage du gaz phosphure trihydrique, et il se dissout dans la liqueur de l'hypophosphite calcique ou barytique, tandis que du phosphate calcique ou barytique reste sans se dissoudre. Mais les combinaisons du phosphore avec les métaux proprement dits se comportent d'une toute autre manière. Cependant on n'a encore examiné qu'un petit nombre de ces composés. La combinaison du phosphore avec le fer est insoluble dans l'acide chlorhydrique ; elle ne se dissout que dans l'acide nitrique et dans l'eau régale, opération pendant laquelle le phosphore se convertit entièrement en acide phosphorique. Les phosphures de cuivre, de nickel et de cobalt se comportent de même.

7. CHLORE, Cl.

Le chlore, à l'état de pureté, est gazeux et d'une couleur verte-jaunâtre. Il peut, par la pression, être condensé en un liquide oléagineux, d'un vert foncé. Le chlore gazeux a une odeur suffocante ; il est plus pesant que l'air atmosphérique ; sa pesanteur spécifique est de 2,47. Il peut entretenir la combustion de plusieurs corps. Avec une petite quantité d'eau, le chlore forme une combinaison cristalline d'un jaune clair ; il se dissout dans une plus grande quantité d'eau, mais cependant en proportion assez peu considérable. La dissolution a l'odeur du chlore gazeux, et, comme ce dernier, non-seulement elle décolore le papier de tournesol, mais encore elle détruit toutes les couleurs végétales. Elle ne tarde pas à se décomposer ; il se forme, dans la liqueur, un peu d'acide chlorhydrique, et, à ce qu'il paraît, une petite quantité d'acide chloreux.

Le mercure et la plupart des autres métaux absorbent le chlore, et se convertissent par-là en chlorures métalliques. Les dissolutions des alcalis fixes l'absorbent également ; il les convertit en chlorures métalliques et en chlorates alcalins. Le même phénomène arrive aux dissolutions des carbonates alcalins, mais s'accompagne alors

d'un dégagement de gaz acide carbonique, et aux dissolutions d'autres bases fortes; cependant il se forme souvent alors, au lieu de chlorates, des chlorites, qui restent mêlés avec les chlorures métalliques. L'oxyde et quelques sels argentiques sont aussi convertis par le chlore gazeux, avec le secours de l'eau, en chlorure et en chlorate argentiques : voilà pourquoi le chlore gazeux, parfaitement exempt d'acide chlorhydrique, produit toujours un précipité de chlorure argentique quand on le fait passer à travers une dissolution de nitrate argentique. Le chlore gazeux est absorbé par l'ammoniaque, avec dégagement de gaz nitrogène. Lorsqu'on le dirige à travers des dissolutions de sels ammoniques neutres, il se forme du chloride nitreux, liquide oléagineux, qui détone d'une manière très-violente quand on le chauffe légèrement et qu'on le met en contact avec des corps combustibles.

8. BRÔME, Br.

Le brôme forme, à la température ordinaire, un liquide d'un rouge-brun foncé, qui a une odeur particulière, désagréable, analogue à celle du chlore gazeux. Il est beaucoup plus pesant que l'eau; sa pesanteur spécifique est de 2,966. Il bout à une température d'environ + 50 degrés, et se convertit en un gaz rouge-brun. A une température de — 23 à 24 degrés, il se prend en une masse cristalline, de couleur gris de plomb, qui a presque l'éclat métallique. Il se combine avec une petite quantité d'eau, qui le transforme en un hydrate cristallin. Une plus grande quantité d'eau le dissout, mais en faible proportion; la dissolution a une couleur rouge-hyacinthe. Le brôme, comme le chlore, blanchit le papier de tournesol, et détruit les autres couleurs végétales. Il se comporte aussi presque comme le chlore avec les métaux, de même qu'avec les dissolutions des alcalis purs et des carbonates alcalins, et avec d'autres bases puissantes.

9. IODE, J.

L'iode est, à la température ordinaire, un corps solide et cristallin, de couleur noire. Il est plus pesant que l'eau, et son odeur

a de l'analogie avec celle du chlore; cependant elle est beaucoup plus faible. Il entre en fusion à une température un peu plus élevée que celle de l'eau bouillante, et quand on le chauffe davantage encore, il se volatilise. L'iode gazeux a une belle couleur rouge-violette, qui le caractérise très-bien. L'iode n'est que peu soluble dans l'eau; mais il s'y dissout plus aisément lorsque ce liquide contient divers sels, particulièrement des iodures métalliques. Il ne détruit pas les couleurs végétales avec autant de force, à beaucoup près, que le chlore et le brôme; il se combine aussi avec plusieurs substances végétales, comme, par exemple, avec l'amidon. Il forme avec ce dernier corps une combinaison bleue, à l'aide de laquelle on peut découvrir les plus petites quantités d'iode, surtout quand ce dernier est tenu en dissolution par l'alcool, dans lequel il est très-soluble. L'iode, de même que l'acide nitrique, colore la peau humaine en jaune; cependant cette couleur s'efface d'elle-même au bout de quelque temps.

L'iode se comporte de la même manière que le chlore et le brôme avec les métaux, ainsi qu'avec les dissolutions des alcalis purs et des carbonates alcalins. Avec l'ammoniaque, il forme de l'iodure ammonique et de l'iodure nitreux; ce dernier se sépare sous la forme d'une poudre noire, insoluble, qui détone à la moindre pression.

10. FLUOR, F.

Le fluor n'a point encore été obtenu à l'état de pureté.

11. CARBONE, C.

Les diverses espèces de carbone diffèrent beaucoup les unes des autres par leur aspect et leurs propriétés. Le carbone le plus pur est le diamant. Celui-là est cristallisé et incolore, quoiqu'il soit aussi quelquefois coloré; il a un éclat extraordinaire, et sa dureté est des plus grandes, de manière qu'il raie tous les autres corps. Les autres espèces de carbone, qui ne contiennent souvent que des quantités très-faibles de matières étrangères, ont toutes une couleur noire, et sont tantôt pulvérulentes, tantôt solides et poreuses,

mais souvent aussi vitreuses, et même cristallisées (graphite). Toutes les espèces de carbone sont infusibles, et aucune n'est volatile. La plupart brûlent à l'air et s'y convertissent en gaz acide ou en gaz oxyde carbonique; elles semblent ainsi se volatiliser, car elles ne laissent ordinairement que des traces légères de cendre. Cependant le diamant et le graphite exigent une température très-élevée pour brûler; et leur combustion s'arrête, dans l'air atmosphérique, quand on cesse de les chauffer; mais elle continue dans le gaz oxygène.

La plupart des espèces de charbon s'oxydent quand on les fait bouillir avec de l'acide nitrique : il se forme alors de l'acide carbonique, et de plus une substance particulière à laquelle on a donné le nom de tannin artificiel, qui se dissout dans l'excès d'acide, auquel elle communique une couleur brune. Le diamant et le graphite ne sont attaqués ni par l'acide nitrique, ni même par l'eau régale. Le chlore gazeux n'altère point les diverses espèces de charbon, même lorsqu'on y fait chauffer celui-ci. Le charbon n'est point attaqué non plus par une dissolution de potasse pure; mais quand on le fait fondre avec des carbonates alcalins fixes, il se convertit en gaz oxyde carbonique, qui se dégage, et on obtient pour résidu, soit de l'alcali pur, soit un mélange d'alcali et de charbon, quand ce dernier a été mis en excès. Lorsqu'on mêle du charbon avec du nitrate potassique, et qu'on chauffe le mélange, il détone.

Le carbone se combine avec l'hydrogène dans un grand nombre de proportions différentes. Parmi ces combinaisons, deux sont gazeuses; elles portent les noms de *carbure tétrahydrique* et de *carbure dihydrique*. Le carbure tétrahydrique, ou gaz hydrogène carboné au minimum, brûle quand on y met le feu, avec une faible flamme bleue, qui ne répand pas beaucoup de clarté. Lorsqu'on le mêle avec du gaz oxygène ou avec de l'air atmosphérique, il détone dès qu'on met le feu au mélange; il exige un volume de gaz oxygène égal au sien pour se convertir complètement en acide carbonique dans cette expérience. Le chlore gazeux ne le décompose point dans l'obscurité, même en présence de l'eau; sous l'influence de la lumière, il ne lui fait éprouver aucun changement non plus, quand les deux gaz sont secs; mais, en présence de l'eau, un excès de chlore gazeux le convertit en acide carbonique et en acide

chlorhydrique. Le gaz carbure tétrahydrique ne peut jamais être obtenu très-pur. J'indiquerai en détail, dans la seconde partie de cet ouvrage, la marche qu'on doit suivre pour le débarrasser autant que possible des autres gaz qui peuvent être mêlés avec lui. Le gaz carbure dihydrique, ou gaz hydrogène carboné au maximum (gaz oléfiant), brûle, quand on y met le feu, avec une flamme très-éclatante, et son mélange avec du gaz oxygène ou avec de l'air atmosphérique produit une explosion violente lorsqu'on l'enflamme. Il exige trois fois son volume de gaz oxygène pour se convertir en gaz acide carbonique et en eau. Il se combine avec le chlore gazeux, tant dans l'obscurité qu'à la lumière, et produit ainsi un corps oléagineux, ce qui est le caractère à l'aide duquel principalement on le distingue du gaz carbure tétrahydrique.

Les autres combinaisons du carbone avec l'hydrogène sont ou solides ou liquides. La plupart d'entre elles appartiennent à la classe des substances dites organiques.

12. BORE, B.

Le bore est une poudre de couleur brunâtre foncée, avec une teinte verdâtre. Quand on le chauffe jusqu'au rouge blanc, à l'abri du contact de l'air, il se racornit, mais ne se volatilise point. Chauffé à l'air, il brûle vivement, et se convertit en acide borique, qui enveloppe les parties non encore brûlées, et ne leur permet plus aucun contact avec l'air. L'acide nitrique et l'eau régale le convertissent promptement en acide borique, avec le concours de la chaleur. Le chlore le convertit en chloride borique gazeux. Quand on le fond avec de la potasse pure, il absorbe l'oxygène de l'eau contenue dans l'alcali, et se convertit en acide borique, avec dégagement de gaz hydrogène. Si on le fond avec des carbonates alcalins fixes, c'est aux dépens de l'acide carbonique qu'il s'oxyde, et du carbone est mis à nu. Lorsqu'on le mêle avec du nitrate potassique, et qu'on chauffe le mélange, il détone d'une manière violente.

13. SILICIUM, Si.

Le silicium est une poudre d'un brun foncé, qui ressemble au bore par ses caractères extérieurs. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il y en a une partie qui brûle vivement et se convertit en acide silicique; celui-ci garantit le reste du contact de l'air. Dans cette opération, le silicium ne fait que prendre une couleur un peu plus claire. La portion qui n'a point brûlé a subi un changement tel, de la part de la chaleur, qu'elle ne s'oxyde plus ensuite, soit à l'air, soit dans le gaz oxygène, même à une température élevée. Dans cet état, le silicium n'est plus dissous que par un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique. Lorsqu'on mêle et qu'on chauffe le silicium avec un carbonate alcalin fixe, il s'oxyde facilement, à une température moins élevée que celle du rouge blanc; du silicate alcalin se forme, du gaz oxyde carbonique se dégage, et du carbone est mis à nu. Le nitrate potassique agit de même qu'un carbonate alcalin; lorsqu'on mêle le silicium avec ce sel, la chaleur du rouge-blanc est nécessaire pour l'oxyder. Si l'on fait passer un courant de chlore gazeux sur du silicium, en chauffant celui-ci il se forme du chloride silicique.

14. TANTALE, Ta.

Le tantale est une poudre noire qui, chauffée à l'air, brûle et se convertit en acide tantalique. L'acide nitrique et l'eau régale ne l'attaquent pas, non plus qu'une dissolution de potasse pure. Il n'est soluble que dans l'acide fluorhydrique, qui le dissout avec dégagement de gaz hydrogène. Il s'oxyde quand on le fait fondre avec des alcalis purs ou des carbonates alcalins fixes. On n'a point examiné sa manière de se comporter, à une haute température, avec la vapeur d'eau.

15. TELLURE, Te.

Le tellure jouit de l'éclat métallique. Sa couleur ressemble à celle de l'argent; il est très-lamelleux, cassant, facile à fondre,

et conducteur de l'électricité, comme les autres métaux, mais beaucoup plus faiblement qu'eux. Lorsqu'on le chauffe fortement, à l'abri du contact de l'air, il peut se volatiliser. Chauffé à l'air libre, il absorbe rapidement l'oxygène, et se convertit en acide tellureux, qui se dégage sous la forme d'une fumée blanche. Quand on oxyde du tellure sur du charbon, à la flamme du chalumeau, celle-ci prend une couleur bleue. Sa pesanteur spécifique est de 6,115. Le tellure est très-soluble dans l'acide nitrique et dans l'eau régale; la dissolution contient de l'acide tellureux, qui ne tarde pas à se séparer, à l'état d'acide anhydre, si la liqueur n'est point étendue d'eau, auquel cas il se forme de l'acide tellureux aqueux. Le tellure est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans une dissolution de potasse. Le chlore gazeux ne l'attaque point à froid; mais, à une douce chaleur, si le chlore est en excès, il se produit du chlorure tellurique ($Te\,Cl^2$), et si le tellure est en excès, du chlorure tellureux ($Te\,Cl$). Le tellure métallique ne décompose point la vapeur d'eau, même à une très-forte chaleur.

16. ARSENIC, As.

L'arsenic, mis en évidence par l'art, forme des croûtes ayant le brillant métallique, et quelquefois des masses cristallines d'un gris d'acier.

Les cristaux sont parfaitement clivables dans un sens déterminé, et leur cassure récente offre un éclat métallique très-prononcé. Le métal conserve son brillant dans l'air atmosphérique sec; mais à l'air humide il se ternit, absorbe de l'oxygène, et se convertit en sous-oxyde; c'est ce qui fait qu'ordinairement l'arsenic métallique est noir et sans éclat métallique. Quand on le met en contact avec de l'eau, à l'air libre, il se transforme peu à peu en acide arsenieux. Il est cassant et facile à réduire en poudre. Lorsqu'on le chauffe, il se volatilise entièrement, sans commencer par fondre. Les vapeurs qu'il répand ont une odeur caractéristique d'ail, à l'aide de laquelle on peut sûrement et facilement découvrir les moindres traces d'arsenic. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se volatilise, en donnant une fumée blanche, qui est de l'acide arsenieux.

A une température plus élevée, ou quand on le chauffe dans du gaz oxygène, il brûle avec une flamme bleuâtre pâle. Sa pesanteur spécifique est de 5,70.

L'arsenic qu'on fait chauffer avec de l'acide nitrique s'y dissout : la dissolution ne contient presque que de l'acide arsenieux. Quand on dissout ce métal dans l'eau régale, c'est de l'acide arsenique que contient la dissolution. L'arsenic n'est point soluble dans l'acide chlorhydrique; mais quelques arséniures, comme ceux d'étain et de zinc, se dissolvent dans cet acide, avec dégagement de gaz arséniure trihydrique. L'arsenic métallique ne décompose pas la vapeur d'eau, même à une très-haute température.

17. CHROME, Cr.

Le chrome, à l'état métallique, a une couleur grise-blanche. Il est cassant; très-difficile à fondre, et non magnétique à l'état de pureté. Il ne change point à l'air, même lorsqu'on l'y chauffe. Souvent on l'obtient sous la forme d'une poudre noire qui, rougie à l'air, s'enflamme et produit un oxyde brun. L'acide nitrique et même l'eau régale ne l'attaquent presque pas, ou du moins ne l'attaquent que très-peu. Mais l'acide fluorhydrique, surtout lorsqu'on le fait chauffer avec lui, le dissout, en dégageant du gaz hydrogène : la dissolution contient de l'oxyde chromique. Suivant Regnault, il est dissous aussi par l'acide sulfurique, avec dégagement de gaz hydrogène. A une haute température, ce métal décompose l'eau, et se convertit en oxyde chromique, avec dégagement de gaz hydrogène.

18. MOLYBDÈNE, Mo.

Le molybdène, après avoir été fondu, a une couleur blanche, argentine, et s'aplatit un peu sous l'action du marteau, avant de se briser en éclats; mais la très-faible fusibilité dont il jouit n'a permis que très-rarement jusqu'ici de l'obtenir fondu. On se le procure plus souvent et plus facilement sous la forme d'une poudre métallique grise, qui prend du poli par la pression. Il ne change point à l'air ; mais, quand on l'y fait rougir, il se convertit

en oxyde molybdique, et lorsque la calcination dure long-temps, il passe à l'état d'oxyde bleu, puis enfin à celui d'acide molybdique. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique étendu, et même l'acide fluorhydrique ne le dissolvent point. L'acide sulfurique concentré le convertit en une masse brune, avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent aisément, et le convertissent en acide molybdique, quand on emploie une suffisante quantité de réactif; si l'acide nitrique est peu abondant, on n'obtient que du nitrate molybdique. A une température élevée, le molybdène décompose les vapeurs d'eau, et se convertit, avec dégagement de gaz hydrogène, d'abord en oxyde bleu, puis en acide molybdique, qui se volatilise à mesure qu'il se produit.

19. TUNGSTÈNE, W.

Le tungstène réuni en masse est d'un gris d'acier, assez brillant, très-dur, cassant et fort pesant. La difficulté extrême que présente sa fusion fait que jusqu'ici on est parvenu rarement à le fondre. On se le procure plus aisément sous la forme d'une poudre gris de fer, qui acquiert le brillant métallique par le frottement. Il ne change point à l'air; mais, quand on l'y fait rougir, il absorbe de l'oxygène, et passe à l'état d'acide tungstique. Ce phénomène a lieu surtout quand il est à l'état de poudre, forme sous laquelle le métal brûle presque comme de l'amadou. On n'a point encore examiné la manière dont il se comporte avec les acides, à une haute température; il décompose l'eau, et se convertit en acide tungstique, avec dégagement de gaz hydrogène.

20. VANADIUM, V.

A l'état métallique, le vanadium a beaucoup de ressemblance avec le molybdène. Il n'a pas tout-à-fait la blancheur de l'argent, et jouit d'un grand éclat, mais qui n'est point uniforme. Il est complètement privé de malléabilité. Il ne s'oxyde ni à l'air, ni dans l'eau; mais, quand on le conserve, il devient peu à peu moins brillant, et prend une teinte rouge. L'acide sulfurique bouillant,

l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique ne le dissolvent pas; mais il est dissous par l'acide nitrique et par l'eau régale; la dissolution est d'un beau bleu foncé. Une dissolution bouillante d'hydrate potassique ne le dissout point. Il ne décompose pas les carbonates alcalins, à la chaleur rouge, comme font le silicium et le zirconium. Le zinc ne peut le réduire, par la voie humide, de ses dissolutions, soit acides, soit alcalines. On ignore comment il se comporte avec les vapeurs d'eau à une température élevée.

21. ANTIMOINE, Sb.

L'antimoine a la couleur blanche de l'étain, avec une teinte bleuâtre, un grand éclat métallique et une texture très-lamelleuse. Il est cassant et facile à pulvériser. Il entre aisément en fusion. Chauffé à l'abri du contact de l'air, il est peu volatil, ou ne le devient qu'à la température du rouge blanc. Il ne s'altère point à l'air. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il reste rouge longtemps encore après que l'application extérieure de la chaleur a cessé, et il répand une épaisse fumée blanche, d'oxyde antimonique, qui se dépose à sa surface, souvent en cristaux brillans. Si l'on chauffe un petit morceau d'antimoine sur du charbon, à la flamme du chalumeau, le globule métallique, après avoir cessé de fumer, se recouvre d'un réseau d'oxyde antimonique cristallisé. L'antimoine peut, à l'air libre, être complètement volatilisé sous la forme d'oxyde antimonique. Sa pesanteur spécifique est de 6,71.[1]

L'acide nitrique oxyde aisément l'antimoine, mais ne le dissout point, parce que tous les degrés d'oxydation du métal sont insolubles dans cet acide. Lorsqu'on traite l'antimoine par de l'acide nitrique de force ordinaire, la plus grande partie se convertit presque uniquement en oxyde antimonique L'antimoine n'est presque point attaqué, même à chaud, par l'acide chlorhydrique, quoique cet acide dissolve le sulfure antimonique. Le meilleur dissolvant de l'antimoine est l'eau régale; celle-ci le dissout complètement, avec le secours de la chaleur, et la dissolution contient soit de l'oxyde antimonique seul, soit aussi, quand la digestion a duré long-temps, une certaine quantité d'acide antimonieux. Lorsque l'antimoine contient beaucoup de plomb, sa dissolution dans l'eau régale dé-

pose, par le refroidissement, des paillettes de chlorure plombique. Quand on sursature avec de l'ammoniaque la dissolution de l'antimoine dans l'eau régale, le précipité que l'on obtient doit se dissoudre complètement dans un excès de sulfhydrate ammonique; s'il reste un sulfure métallique noir, on conclut de là que l'antimoine contenait du fer, du plomb, ou d'autres métaux étrangers. Quand on étend d'eau la dissolution de l'antimoine dans l'eau régale, elle devient laiteuse, ce qui n'a point lieu si l'on y a préalablement ajouté de l'acide tartrique. Lorsqu'on dirige un courant de chlore gazeux sur de l'antimoine, et qu'on fait chauffer celui-ci, sans cependant élever trop la température, on obtient du chloride antimonique liquide. L'antimoine métallique décompose l'eau, mais seulement à une température très élevée ; il se convertit en oxyde antimonique, avec dégagement de gaz hydrogène.

22. TITANE, Ti.

Le titane en masse cohérente a une couleur rouge-cuivrée, qui le caractérise, et possède l'éclat métallique. On l'obtient aussi sous la forme d'une poudre noire, ou plutôt d'un bleu indigo foncé, sans apparence métallique, qui cependant, lorsqu'on la frotte, acquiert le brillant des métaux et une couleur cuivrée. Tel qu'on le trouve dans les scories ferrugineuses, le titane est cristallisé en petits cubes. Les cristaux sont durs, cassans, presque infusibles, et fixes au feu : lorsqu'on les fait rougir à l'air, ils ne s'oxydent qu'à la superficie. L'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'eau régale ne les attaquent point; mais lorsqu'on les fait fondre, à une forte chaleur, avec du nitrate potassique, ils s'oxydent, principalement quand on ajoute encore un peu de borax et de carbonate sodique. Le titane obtenu en poudre noire ou en minces paillettes d'un rouge cuivré est converti en acide titanique par l'acide nitrique, par l'eau régale et par l'action de la chaleur rouge. A la température du rouge obscur, ce métal décompose la vapeur d'eau, et se convertit en acide titanique, avec dégagement de gaz hydrogène.

23. ÉTAIN, Sn.

L'étain a une couleur blanche argentine. Il est mou et malléable. On peut le réduire en plaques minces. Il fait entendre un cri particulier quand on le ploie, et lorsqu'on le frotte, principalement avec les doigts couverts de sueur, il répand une odeur peu agréable. Il est à peu près aussi fusible que le plomb. Dans des vaisseaux clos, il ne se volatilise point, ou ne le fait du moins qu'à une chaleur extrêmement forte. L'air ne l'altère pas à la température ordinaire; mais, quand on l'y chauffe, il absorbe de l'oxygène à sa surface, qui se couvre d'une couche d'oxyde stannique gris-blanc. Lorsqu'on le fait chauffer très-légèrement, il acquiert souvent une teinte jaunâtre. Sa pesanteur spécifique est de 7,285.

L'acide nitrique oxyde aisément l'étain avec le secours de la chaleur, mais ne dissout point l'oxyde stannique qui se forme ainsi. Cependant l'acide nitrique étendu peut, à froid, et quand on évite toute chaleur, dissoudre complètement l'étain très-divisé; il ne se produit alors que de l'oxyde stanneux. L'eau régale attaque promptement l'étain, et avec force surtout celui qui est très-divisé. Cependant, pour obtenir une dissolution, il faut éviter tout emploi de chaleur, et introduire l'étain peu à peu dans l'eau régale. L'acide chlorhydrique dissout ce métal, avec dégagement de gaz hydrogène, surtout à chaud et quand on emploie de l'acide qui ne soit pas trop étendu; la dissolution ne s'opère pas néanmoins avec beaucoup de rapidité, et la liqueur contient du chlorure stanneux. L'acide sulfurique concentré dissout l'étain, avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide sulfurique étendu le dissout également à chaud, en dégageant du gaz hydrogène; la dissolution contient de l'oxyde stanneux. Quand on dirige un courant de chlore gazeux sur de l'étain échauffé, on obtient du chlorure stannique liquide. L'étain se dissout aussi quand on le met en digestion dans une dissolution de potasse pure. A une haute température, il décompose la vapeur d'eau, et se convertit en oxyde stannique, avec dégagement de gaz hydrogène.

24. OR, Au.

L'or a une couleur jaune caractéristique, qui ne change point par une longue exposition à l'air. Lorsqu'il est réduit en feuilles extrêmement minces, il en a une verte par transparence. Quand il a été précipité à l'état de poudre très-fine, il paraît brun; mais alors on peut lui rendre l'éclat métallique et sa couleur jaune, par la pression. C'est un des métaux les plus pesans; sa pesanteur spécifique est de 19,2 à 19,4. Il est mou et très-flexible. On peut le rendre plus dur par le martelage; mais il reprend sa mollesse après avoir été rougi au feu, ce qui arrive également à un grand nombre de métaux. Il n'entre en fusion qu'à une température assez élevée, et fond plus difficilement que l'argent, plus même que le cuivre. Il ne se volatilise point aux plus hauts degrés de chaleur qu'on puisse produire, et il ne s'oxyde pas quand on le chauffe à l'air.

L'or, même très-divisé, est insoluble dans les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique. Son seul dissolvant est l'eau régale, qui le dissout même à froid, quand il est très-divisé, et seulement avec le secours de la chaleur lorsqu'il a été fondu. La digestion contient du chlorure aurique; elle colore la peau de l'homme en pourpre. L'or ne décompose point la vapeur de l'eau à une haute température.

25. PLATINE, Pt.

Le platine a une couleur gris d'acier clair. A l'état de poudre fine, il est gris et privé d'éclat métallique. Cependant il acquiert sur-le-champ ce dernier, pour peu qu'on comprime l'éponge de platine avec un corps dur. De tous les métaux, c'est lui qui a la pesanteur spécifique la plus grande; elle est de 21,4 à 21,7. Il est plus dur que le cuivre, et ductile, moins cependant que l'or et l'argent. On ne peut le fondre à la chaleur ordinaire de nos fourneaux; cependant lorsqu'on chauffe l'extrémité d'un fil de platine dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin dirigée sur lui par un courant de gaz oxygène, on réussit à le mettre en fusion. Il ne s'oxyde point lorsqu'on le fait rougir à l'air.

Le platine, même très-divisé, est absolument insoluble dans les acides simples, nitrique, chlorhydrique, sulfurique, etc. L'eau régale seule le dissout ; encore même n'y parvient-elle qu'à l'aide de la chaleur, et plus difficilement que quand il s'agit de l'or ; la dissolution contient du chlorure platinique. Lorsque le platine est combiné avec certains métaux, comme, par exemple, avec de l'argent, l'acide nitrique seul peut le dissoudre en petite quantité. Il est attaqué et s'oxyde incomplètement lorsqu'on le fait fondre avec des alcalis purs ou avec du nitrate potassique. Il ne décompose l'eau à aucune température.

26. OSMIUM, O.

L'osmium, à l'état compact, a l'éclat métallique. Ordinairement on ne l'obtient que sous la forme d'une poudre poreuse, et alors il est noir, sans éclat métallique, quoiqu'il l'acquière par la pression d'un corps dur. Sa pesanteur spécifique est moindre que celle de l'argent, et à peu près de 10. Il ne subit aucun changement lorsqu'on le chauffe dans des vaisseaux clos ; mais, dès qu'on le chauffe à l'air, il se convertit très-aisément en acide osmique, et répand alors l'odeur désagréable qui caractérise cet acide. Quand il est très-divisé, on peut l'allumer à l'air, et il brûle en continuant à rougir. Ce phénomène n'a point lieu, suivant Berzelius, quand le métal présente plus de cohérence, et l'osmium cesse alors de brûler dès qu'on le retire du feu. Il ne s'oxyde point à la température ordinaire de l'air. A celle même de 100 degrés, il ne répand point encore l'odeur caractéristique de l'acide osmique.

L'acide nitrique dissout l'osmium, après l'avoir converti en acide osmique ; mais la dissolution ne s'opère qu'avec lenteur. Lorsqu'on chauffe la liqueur, les deux corps se volatilisent ensemble. L'eau régale dissout l'osmium avec plus de facilité ; mais ce n'est là vraisemblablement qu'un résultat de la concentration plus grande de l'acide, puisqu'il ne se forme que de l'acide osmique et point de chlorure osmique. De tous les réactifs, l'acide nitrique fumant est celui qui dissout le mieux l'osmium, surtout à chaud. Cependant, lorsque ce métal a subi l'action d'une très-haute tem-

pérature dans des vaisseaux clos, les acides cessent de pouvoir le dissoudre. Pour le rendre de nouveau soluble, il faut le fondre avec du nitrate potassique, dans une cornue en porcelaine, garnie d'un récipient d'où part un tube qui va plonger dans de l'ammoniaque étendue. On doit chauffer peu à peu cette cornue jusqu'au rouge-blanc. Une partie de l'acide osmique qui se forme alors se volatilise, et elle est dissoute par l'ammoniaque; une autre se combine avec la potasse, et reste dans la cornue. En dissolvant le résidu dans l'eau, et versant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique dans la liqueur, on peut obtenir l'acide osmique par la distillation. Lorsqu'on fait passer du chlore gazeux sur de l'osmium, celui-ci ne change point, à la température ordinaire; mais quand on chauffe le métal, une partie se convertit en chlorure osmieux vert, et une autre en chlorure osmique rouge. Ces deux chlorures sont volatils, cependant le second l'est plus que le premier. Lorsqu'on dirige des vapeurs d'eau sur l'osmium, à une haute température, elles se décomposent d'abord un peu, suivant Regnault; mais la décomposition s'arrête bientôt, et l'on est dans l'incertitude de savoir si cette décomposition ne dépend pas de substances étrangères mêlées avec l'osmium.

27. IRIDIUM, Ir.

A l'état métallique, l'iridium offre parfaitement l'aspect du platine; cependant il est cassant, facile à briser et à réduire en poudre. L'iridium est très-pesant; mais sa pesanteur spécifique est inférieure à celle de l'or; elle est de 18,68. On ne peut pas le fondre à la plus grande chaleur, et il ne s'arrondit même pas sur les angles à une température qui détermine la fusion du platine. S'il est très-divisé, il s'oxyde quand on le laisse refroidir à l'air, et se convertit en oxyde iridique. Dans un état plus compacte, il s'oxyde moins aisément. L'oxyde retient son oxygène à la chaleur rouge; mais il se réduit, sans addition aucune, lorsque la température devient plus élevée. Si l'on introduit un morceau d'iridium métallique dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, il ne tarde pas à se couvrir d'une végétation de charbon semblable à celle

qui se forme sur la mèche d'une chandelle qu'on ne mouche point.

L'iridium est insoluble dans l'acide nitrique, dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide sulfurique étendu, et même dans l'eau régale. Lorsqu'il est combiné avec une grande quantité de platine, il se dissout en faible proportion dans l'eau régale. Quand on le fait fondre avec du bi-sulfate potassique, il se convertit en oxyde susirideux, mais ne se dissout point. La même chose arrive lorsqu'on le fait fortement rougir à l'air avec de la potasse pure ou du carbonate potassique. Il se convertit également en oxyde susirideux quand on le fait rougir avec du nitrate potassique; mais alors la présence de l'air n'est point nécessaire. L'iridium se convertit en chlorure iridique, lorsqu'après l'avoir réduit en poudre fine, on le mêle soigneusement avec du chlorure potassique ou sodique, et qu'on expose le mélange à l'action d'un courant de chlore gazeux, au moment où il commence à rougir.

L'iridium forme avec l'osmium un alliage naturel, dans lequel les deux métaux sont si intimement combinés l'un avec l'autre, que l'osmium qui s'y trouve contenu ne saurait être dissous ni par l'acide nitrique, ni par l'eau régale. L'osmium ne s'oxyde même pas lorsqu'on chauffe l'alliage dans l'air atmosphérique ou dans le gaz oxygène, de sorte qu'on ne peut point le reconnaître par l'odorat. Il n'est point non plus attaqué quand on chauffe l'alliage dans du chlore gazeux. On ne parvient à décomposer cet alliage qu'en le faisant fondre avec du carbonate potassique, parce qu'alors les deux métaux s'oxydent; après la décomposition, on peut les séparer l'un de l'autre, en suivant le procédé qui sera décrit dans la seconde partie de ce manuel.

L'odeur de l'oxyde osmique, qui s'exhale quand on fait rougir le métal à l'air, est sans contredit un excellent moyen de reconnaître si l'iridium qu'on a obtenu contient de l'osmium; cependant l'action que l'acide osmique gazeux exerce sur la flamme de l'alcool en fournit, suivant Berzelius, un plus sensible et plus commode encore. Si l'on met un très-petit morceau d'osmium pur sur une feuille de platine, tout près du bord, et qu'on introduise cette feuille dans la flamme de l'alcool, de manière que le métal chauffe bien, et que cependant une partie de la flamme puisse

s'élever librement au delà du bord, la flamme qui l'entoure devient tout à coup éclatante, comme celle qui est produite par la combustion du gaz carbure dihydrique pur. Si l'on traite de même de l'iridium contenant des traces d'osmium, on voit manifestement la flamme devenir sur-le-champ brillante, quoiqu'à un degré moins prononcé que quand on agit sur de l'osmium pur; l'éclat ne tarde pas à cesser, non parce que tout l'osmium est déjà expulsé, mais parce que les deux métaux ont produit, en s'oxydant et s'unissant ensemble, une combinaison fixe, qui n'est pas susceptible d'un plus haut degré d'oxydation. Lorsqu'on introduit la feuille de platine assez avant dans la flamme pour que la combinaison s'y trouve dans la portion intérieure, qui ne brûle plus, elle se réduit; le métal alors s'enflamme de nouveau dès qu'on le reporte au bord de la flamme extérieure, il rougit un instant, et rend la flamme éclatante. On peut ensuite le chauffer jusqu'au rouge-blanc, sans qu'il se dégage d'odeur d'osmium, et sans qu'il survienne aucun changement ultérieur. Après une nouvelle réduction, le même phénomène se reproduit, et il est encore bien sensible lorsque déjà on ne peut plus, en chauffant le métal réduit, reconnaître positivement la formation de l'acide osmique à l'odeur qu'il répand.

On n'a point examiné comment l'iridium se comporte avec l'eau à une température élevée.

28. PALLADIUM, Pd.

A l'état compacte, le palladium ressemble au platine; cependant il a une pesanteur spécifique bien moins considérable; la sienne est de 11,3 à 11,8. Il est malléable, et aussi difficile à fondre que le platine. Quand on le chauffe au contact de l'air, jusqu'à ce qu'il commence à rougir, il se ternit et devient bleuâtre; mais ce changement ne s'étend pas au delà de la surface, et n'augmente pas le poids du métal d'une manière appréciable. Si on le chauffe davantage encore, et qu'ensuite on le laisse refroidir rapidement, il reprend son éclat métallique. Lorsqu'on porte un morceau de palladium métallique dans la flamme intérieure d'une lampe à esprit de vin, il se couvre d'une couche assez épaisse de pou-

dre noire et charbonneuse, qui est du carbure de palladium. Ce phénomène n'est jamais plus sensible que quand on tient du palladium très-divisé dans la flamme intérieure de l'alcool; si ensuite on retire brusquement le métal, il ne tarde point à rougir fortement à l'air, ce qui dure souvent deux à trois minutes, c'est-à-dire jusqu'à ce que le carbone soit brûlé, après quoi il reste du palladium pur.

Le palladium se dissout quand on le chauffe avec de l'acide nitrique. Quoique la dissolution ne s'opère qu'avec assez de peine, ce caractère n'en distingue pas moins bien le palladium du platine. La dissolution contient du chlorure palladeux, et elle a la même couleur que celle du platine dans l'eau régale. Le palladium n'est dissous ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique étendu. L'eau régale le dissout bien plus facilement que l'acide nitrique; cependant la dissolution ne contient non plus que du chlorure palladeux. Par la fusion avec de la potasse pure ou avec du nitrate potassique, le palladium se convertit en oxyde palladeux : cependant il s'oxyde bien moins par ce moyen que ne font l'iridium, l'osmium et le rhodium. Lorsqu'on évapore, sur du palladium travaillé, quelques gouttes d'une dissolution d'iode dans l'alcool, il devient noir, ce qui n'arrive point au platine : on peut donc par-là distinguer aisément et promptement les deux métaux l'un de l'autre.

Le palladium ne décompose point l'eau, même à la chaleur du rouge blanc.

29. RHODIUM, R.

Le rhodium, à l'état métallique, forme une poudre grise, qu'il n'est pas possible de fondre, même à la plus forte chaleur, et à laquelle on ne parvient ainsi qu'à procurer un peu de cohérence. Il est alors d'un blanc argentin. Sa pesanteur spécifique, fort inférieure à celle du platine, est de 11. Lorsqu'on le fait rougir à l'air, il s'oxyde, et se convertit en une combinaison d'oxyde rhodeux et d'oxyde rhodique. A une chaleur plus forte encore, le métal oxydé se réduit.

Le rhodium métallique est insoluble dans l'acide nitrique, l'a

cide chlorhydrique, l'acide sulfurique étendu, et même l'eau régale. Cependant, lorsqu'il se trouve allié avec certains métaux, par exemple avec du platine, il se dissout dans l'eau régale; mais si l'alliage contient beaucoup de rhodium, il reste une grande quantité de ce métal qui ne se dissout point. Le rhodium allié à l'or et à l'argent n'est point soluble dans l'eau régale. Lorsqu'on fait fondre ce métal avec du bisulfate potassique, il s'oxyde et se dissout. Il peut aussi être dissous par la fusion avec de l'acide phosphorique et avec des surphosphates. Lorsqu'on le fond avec de la potasse pure ou du nitrate potassique, il se convertit en oxyde rhodique. Quand on mêle soigneusement du rhodium métallique avec du chlorure potassique ou sodique, qu'on chauffe le mélange, et qu'au moment où il commence à rougir, on l'expose à un courant de chlore gazeux, le rhodium se convertit en chlorure rhodique. Si l'on expose le métal seul, rougi, à l'action d'un courant de chlore, c'est un mélange de chlorure rhodeux et de chlorure rhodique qu'on obtient. On n'a pas examiné comment le rhodium métallique se comporte avec l'eau, à une température élevée.

30. MERCURE, Hg.

Le mercure se distingue de tous les autres métaux en ce qu'à la température ordinaire de l'atmosphère, il est liquide, et d'autant plus qu'il est plus pur. A une température très-basse, environ 40 degrés au-dessous de zéro, il se congèle; dans cet état, il est malléable et mou. A + 360 degrés, il bout et se gazéifie. La couleur du mercure liquide est le blanc d'étain. Ce métal est plus pesant que l'argent. Sa pesanteur spécifique est de 13,5 à 13,6.

A la température ordinaire de l'air, le mercure n'éprouve aucun changement. Si on le tient exposé pendant long-temps à une température élevée, qui ne doit cependant pas dépasser le terme auquel il entre en ébullition, il se convertit en oxyde mercurique, qui, à une chaleur plus forte encore, se réduit et repasse à l'état métallique.

L'acide chlorhydrique, même concentré, n'attaque point le

mercure, même quand on le fait chauffer avec ce métal. L'acide nitrique le dissout à froid peu à peu, et le convertit en nitrate mercureux. Lorsqu'on fait bouillir de l'acide nitrique avec du mercure en excès, il ne se forme non plus que du nitrate mercureux, qui cristallise par le refroidissement de la liqueur. Quand, au contraire, c'est avec un excès d'acide nitrique qu'on fait bouillir du mercure, celui-ci se dissout, et se convertit en nitrate mercurique. Le mercure qu'on fait bouillir avec un excès d'eau régale, s'y dissout d'une manière complète : la dissolution contient de l'oxyde et du chlorure mercuriques. L'acide sulfurique étendu n'attaque presque point le mercure à froid ; mais si l'on fait bouillir ce métal avec de l'acide sulfurique concentré, il se convertit en sulfate mercurique solide, dont la formation est accompagnée d'un dégagement de gaz acide sulfureux. Si l'on n'emploie qu'une petite quantité d'acide sulfurique, et qu'on ne chauffe pas le tout jusqu'au point de faire entrer l'acide en ébullition, on obtient du sulfate mercureux. Un courant de gaz chlore, dirigé sur du mercure qu'on chauffe doucement, le transforme en chlorure mercurique. Le mercure métallique ne peut point, en raison de sa volatilité, décomposer l'eau à une température élevée.

31. ARGENT, Ag.

L'argent a une couleur très-blanche. Il jouit d'un grand éclat métallique ; il est très-malléable, et un peu plus dur que l'or, mais fusible à une température moins élevée que ce dernier. A aucune température il ne s'oxyde au contact de l'air. Cependant, après avoir été fondu, il attire l'oxygène de l'air ; mais il le laisse échapper en se refroidissant. Sa pesanteur spécifique est de 10,47 à 10,54.

L'acide chlorhydrique, même concentré, n'attaque l'argent qu'à la surface, même quand on le fait chauffer avec lui, et il convertit cette surface en chlorure argentique : la quantité du chlorure argentique qui se forme ainsi est toujours très-faible. L'acide nitrique attaque l'argent, même à froid, et le dissout ; la dissolution contient de l'oxyde argentique. L'acide sulfurique très-étendu est sans action sur l'argent ; mais l'acide sulfurique concentré le

convertit à chaud en sulfate argentique, en donnant lieu à un dégagement d'acide sulfureux. Quand on fait fondre l'argent avec du nitrate potassique, ou avec des alcalis purs, au contact de l'air, il ne s'oxyde point, et ne subit aucune altération.

Lorsque l'argent est allié avec beaucoup d'or, et que ce dernier entre pour plus d'un quart dans l'alliage, l'argent qui fait partie de celui-ci ne se dissout point complètement dans l'acide nitrique. Mais si l'on fait fondre cet alliage avec assez de nouvel argent pour que l'or n'y entre plus que pour un quart, l'acide nitrique en sépare complètement l'argent de l'or.

L'argent peut, à la chaleur du rouge-blanc, décomposer l'eau, avec dégagement de gaz hydrogène; il s'empare bien de l'oxygène de ce corps, mais l'abandonne en se refroidissant, et reste ainsi à l'état métallique.

32. CUIVRE, Cu.

Le cuivre a une couleur rouge, qui le caractérise bien, et beaucoup d'éclat métallique. Il est très-malléable, et plus dur, mais plus léger, que l'argent. Sa pesanteur spécifique est de 8,66 à 8,72. Il ne fond qu'à une température peu différente de celle à laquelle l'or entre en fusion, quoiqu'elle soit un peu plus basse. A la température ordinaire, l'air atmosphérique sec ne l'altère pas sensiblement; même lorsqu'il se trouve en contact avec l'air et avec de l'eau à la fois, il ne s'oxyde pas non plus, ou du moins n'éprouve qu'une très-légère oxydation. Quand on le fait rougir à l'air, il s'oxyde, et se couvre d'une croûte noire, d'oxyde cuivrique, qui se détache sans peine par le refroidissement.

Le cuivre métallique pur est insoluble dans l'acide chlorhydrique, à l'abri du contact de l'air, même lorsqu'on le chauffe avec cet acide, qui cependant en dissout un peu lorsque l'opération s'exécute à l'air; la dissolution contient alors ordinairement du chlorure cuivreux. L'acide nitrique dissout aisément le cuivre; la dissolution contient de l'oxyde cuivrique. L'acide sulfurique très-étendu attaque peu le cuivre; mais l'acide sulfurique concentré le convertit, avec l'assistance de la chaleur, en sulfate

cuivrique, dont la formation s'accompagne d'un dégagement d'acide sulfureux. Le cuivre, chauffé dans une atmosphère de chlore gazeux, se convertit en un mélange de chlorure cuivreux et de chlorure cuivrique.

A la chaleur du rouge blanc, le cuivre décompose bien l'eau, avec dégagement de gaz hydrogène, et formation d'oxyde cuivrique; mais la décomposition est très-faible et ne s'accomplit qu'avec beaucoup de lenteur.

33. URANE, U.

On connaît peu l'urane à l'état métallique. Suivant Arfvedson, il forme, quand on l'a obtenu en réduisant l'oxyde uranique au moyen du gaz hydrogène, une poudre d'un brun cannelle, qui n'a point d'éclat métallique. Quand il a été réduit du chlorure uranico-potassique par le gaz hydrogène, il peut être obtenu en cristaux octaédriques. Ces cristaux ont une couleur grise foncée et le brillant métallique. Quand on les examine avec une loupe, à la lumière du soleil, ils paraissent être transparens et d'un brun foncé.

L'urane est insoluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique, même lorsque ces acides sont concentrés. L'acide nitrique, au contraire, le dissout aisément; la dissolution contient de l'oxyde uranique.

A la chaleur du rouge obscur, l'urane métallique décompose l'eau, avec dégagement de gaz hydrogène et formation d'oxyde uraneux; mais la décomposition n'a lieu qu'avec beaucoup de lenteur.

[Ces propriétés appartiennent à l'oxyde d'uranium ($\dot{U}$); on sait que ce corps avait été, jusque dans ces derniers temps, pris pour un métal. En traitant un mélange de cet oxyde et de charbon par le chlore gazeux, à la température rouge, on obtient du gaz oxyde carbonique et un chlorure d'uranium volatil, qui, décomposé à son tour par le potassium, fournit l'uranium métallique.

L'uranium, ainsi préparé, est à l'état de poudre noire; il se conserve assez long-temps au contact de l'air, à la température or-

dinaire, sans subir d'oxydation ; mais quand on le chauffe, il brûle avec une lumière remarquable par son éclat et par sa blancheur. Quelques parcelles de ce métal suffisent pour le caractériser ; car, en les projetant dans la flamme d'une bougie, on remarque la production d'étincelles brillantes qu'aucun autre métal ne fournit quand il est placé dans les mêmes circonstances.

L'uranium ne décompose point l'eau à la température ordinaire; il se dissout, avec dégagement de gaz hydrogène, dans les acides dilués; ses dissolutions sont vertes, quand l'acide n'a pas agi lui-même comme oxydant : elles offrent les caractères attribués aux sels de protoxyde d'urane.

Avec l'acide nitrique, on obtient une dissolution jaune de nitrate de peroxyde d'uranium.

Ce métal s'unit au chlore, avec dégagement de chaleur et de lumière ; le proto-chlorure vert d'uranium est le produit de cette réaction.

Il se combine également au soufre, avec dégagement de lumière. E. P.]

34. BISMUTH, Bi.

La couleur du bismuth métallique est le blanc d'argent rougeâtre; cette teinte rougeâtre le distingue de l'antimoine, auquel il ressemble d'ailleurs beaucoup par sa texture très-lamelleuse, par sa fragilité et par la propriété qu'il a de se laisser pulvériser. Il est plus fusible que le plomb, et susceptible de se volatiliser dans des vaisseaux clos, quoiqu'une chaleur très-forte soit nécessaire pour cela. Il ne subit aucun changement, non-seulement dans l'air sec, mais même dans l'air humide. Mis en contact avec de l'eau à l'état liquide, il se convertit par places, et très-lentement, en oxyde bismuthique et hydrate bismuthique ; le reste de la surface du métal présente une couleur rouge-brune, et enfin bleue violet. Lorsqu'on le chauffe à l'air jusqu'au point de le faire entrer en fusion, il se couvre d'une pellicule grise, d'oxyde bismuthique; si on le chauffe à l'air jusque au rouge blanc, il prend feu, et brûle avec une faible flamme d'un blanc bleuâtre, combustion pendant laquelle se forme de l'oxyde bismuthique. Quand

on chauffe un petit morceau de bismuth sur du charbon à la flamme du chalumeau, le charbon se couvre tout autour d'un enduit jaune d'oxyde bismuthique. La pesanteur spécifique du bismuth est de 9,83.

L'acide chlorhydrique avec lequel on fait chauffer le bismuth le dissout avec beaucoup de peine et en petite quantité seulement, au milieu d'un dégagement de gaz hydrogène. Ce métal est soluble sans l'acide nitrique à la température ordinaire; la dissolution contient de l'oxyde bismuthique. Quand on traite de l'acide nitrique fumant par du bismuth pulvérisé, la réaction est si vive, que le métal s'échauffe jusqu'au rouge. L'acide sulfurique n'agit sur le bismuth qu'avec le secours de la chaleur et lorsqu'il est concentré; il le convertit en sulfate bismuthique, avec dégagement d'acide sulfureux. En dirigeant un courant de chlore gazeux sur du bismuth échauffé, on obtient du chlorure bismuthique, qui est volatil à une haute température. A la chaleur du rouge-blanc le bismuth décompose l'eau, avec dégagement de gaz hydrogène et formation d'un peu d'oxyde bismuthique; mais la décomposition ne s'opère que très-lentement.

35. PLOMB, Pl.

Le plomb a une couleur grise et beaucoup d'éclat métallique; sa texture n'est nullement lamelleuse. Il tache faiblement le papier, est très-mou, et ne crie pas quand on le ploie. Sa pesanteur spécifique surpasse celle de l'argent; elle est de 11,445. Il entre en fusion à une température d'environ + 280 degrés. Chauffé à l'air, il commence à se volatiliser dès qu'il est parvenu au rouge obscur; mais, dans des vaisseaux clos, il ne se volatilise qu'au rouge-blanc. Exposé à l'air sec, il ne subit aucun changement; mais à l'air humide il s'oxyde légèrement; sa surface devient terne, grise et aussi irisée. Lorsqu'on le plonge dans de l'eau distillée, au contact de l'air, mais à l'abri de l'acide carbonique, il ne se produit, d'après Bonsdorff, que de l'hydrate plombique en paillettes blanches. Cependant il faut pour cela que l'eau soit pure; car la moindre quantité de sels ou de substances étrangères empêche la formation de l'hydrate. La seule ex-

ception est en faveur des nitrates, qui ont besoin d'être en grande quantité pour s'opposer à la production de l'hydrate plombique. C'est pourquoi on peut employer le plomb métallique comme réactif pour apprécier la pureté de l'eau. En effet, quand on jette de la limaille de plomb très-fine et récemment préparée sur de l'eau, dans un verre ordinaire, on voit, en une ou deux minutes, un petit nuage d'hydrate plombique, si le liquide est pur, tandis que dans le cas contraire il ne se manifeste pas de trouble. Le plomb métallique étant mis en contact avec de l'eau et de l'air atmosphérique ordinaire chargé d'acide carbonique, il se forme d'abord de l'hydrate plombique; mais bientôt il commence à se produire une combinaison de carbonate et d'hydrate plombiques, qui se dépose sous la forme de paillettes minces, blanches, et d'un éclat en quelque sorte gras. Si on laisse du plomb en contact avec de l'air et de l'eau pendant des mois entiers, ou même pendant plusieurs années, il peut se former aussi, dans ce laps de temps, du suroxyde plombique.

Lorsqu'on chauffe le plomb à l'air, mais pas assez pour le fondre, il se couvre d'une pellicule noire; si on le chauffe à l'air jusqu'à ce qu'il entre en fusion, la pellicule devient d'un jaune-brun.

Le plomb est insoluble à froid dans l'acide chlorhydrique, qui, même lorsqu'on le fait chauffer avec lui, l'attaque peu. Il se dissout complètement dans l'acide nitrique; la dissolution contient de l'oxyde plombique. L'acide sulfurique n'agit sur lui qu'à chaud, et lorsqu'il est concentré; il le convertit en sulfate plombique. Lorsqu'on chauffe le plomb dans du chlore gazeux, il se transforme en chlorure plombique. A la chaleur de rouge-blanc, il décompose l'eau, lentement, il est vrai, avec dégagement de gaz hydrogène et formation d'oxyde plombique.

36. CADMIUM, Cd.

La couleur du cadmium ressemble à celle de l'étain. Ce métal a beaucoup d'éclat. Il est mou, flexible, et crie comme l'étain quand on le ploie. Il est très-fusible, et entre en fusion avant d'être arrivé au rouge obscur. Il bout et se volatilise à une température qui n'est pas très-supérieure à celle du mercure bouillant. A la

température ordinaire, il ne change pas notablement par l'action de l'air sec; dans une atmosphère humide, il perd seulement un peu de son brillant métallique; dans l'eau aérée, il se couvre d'hydrate d'oxyde cadmique, qui, avec le temps, absorbe de l'acide carbonique. Quand on le chauffe à l'air, il brûle, et répand une fumée jaune-brune d'oxyde cadmique. Sa pesanteur spécifique est de 8,6.

Le cadmium se dissout dans l'acide chlorhydrique, quand celui-ci n'est pas trop étendu, en produisant un dégagement de gaz hydrogène, surtout lorsque l'on exécute l'opération à chaud. L'acide nitrique est, de tous les réactifs, celui qui le dissout avec le plus de facilité. L'acide sulfurique étendu et d'autres acides forts, même l'acide acétique, dissolvent le cadmium, avec dégagement de gaz hydrogène, mais cependant avec lenteur. Les dissolutions de ce métal dans les acides contiennent de l'oxyde cadmique. Le cadmium décompose aisément l'eau, à la chaleur du rouge obscur, avec dégagement de gaz hydrogène et formation d'oxyde cadmique. Cependant, à cause de la volatilité du métal, il faut le réduire sous forme vaporeuse, afin de le mettre en contact avec la vapeur d'eau.

37. NICKEL, Ni.

Le nickel métallique a, dans l'état fondu, une couleur blanche argentine, qui tire un peu sur le gris, et un éclat métallique très-prononcé. A l'état de division extrême dans lequel on l'obtient en réduisant l'oxyde par le moyen du gaz hydrogène, ou en faisant rougir l'oxalate niccolique, il est d'un gris noir. Ce métal a une très-grande dureté; il est malléable, et très-peu fusible. Il se distingue de la plupart des métaux en ce qu'il peut devenir magnétique, et conserve le magnétisme qui lui a été communiqué. A la température ordinaire, l'air atmosphérique ne lui fait éprouver aucune altération. Lorsqu'on le fait rougir à l'air, il s'oxyde. Cependant l'oxyde niccolique est susceptible de se réduire, sans nulle addition, à une température fort élevée, lorsqu'on le fait rougir dans un feu de charbon, parce qu'il est alors réduit par le gaz oxyde carbonique qui se produit. Sa pesanteur spécifique est de 8,3.

L'acide chlorhydrique qui n'est point trop étendu dissout le

nickel, surtout avec le secours de la chaleur, en donnant lieu à un dégagement de gaz hydrogène ; cependant la dissolution ne s'opère qu'avec lenteur ; la liqueur contient du chlorure niccolique. Le nickel se dissout aisément dans l'acide nitrique. L'acide sulfurique étendu le dissout à chaud, avec dégagement de gaz hydrogène, mais cependant avec un peu de difficulté. Les dissolutions du nickel dans des acides, même dans l'eau régale, contiennent de l'oxyde ou du chlorure niccolique, qui les colore en vert. Lorsqu'on chauffe du nickel très-divisé dans une atmosphère de chlore gazeux, il se manifeste une vive ignition, et du chlorure niccolique se produit. Celui-ci forme des paillettes cristallines jaunes, qui sont molles et comme micacées au toucher, et qui d'abord paraissent être insolubles dans l'eau ; mais lorsquelles sont restées exposées à l'air pendant long-temps, elles deviennent vertes, et alors elles se dissolvent dans l'eau.

A la chaleur du rouge obscur, le nickel décompose l'eau, mais d'une manière assez lente, avec dégagement de gaz hydrogène et formation d'oxyde niccolique.

38. COBALT, Co.

Le cobalt, à l'état métallique, a une couleur grise, avec une teinte rougeâtre : réduit en particules très-déliées, il est d'un gris noir. Ce métal est un peu ductile ; cependant une petite quantité d'arsenic ou de carbone le rend cassant. Il est moins fusible que l'or. Il diffère de la plupart des métaux en ce qu'il est attirable à l'aimant, quoique plus faiblement que le fer et le nickel, et conserve aussi le magnétisme. L'air, à la température ordinaire, ne lui fait subir aucune altération ; mais lorsqu'on l'y fait rougir, il s'oxyde lentement. Sa pesanteur spécifique est de 8 environ.

Le cobalt est dissous lentement par l'acide chlorhydrique ; il se dégage du gaz hydrogène pendant cette réaction. La dissolution s'opère plus aisément avec le concours de la chaleur, et lorsque l'acide est concentré. L'acide nitrique dissout facilement le cobalt. L'acide sulfurique étendu le dissout, à l'aide de la chaleur, en dégageant du gaz hydrogène, et l'acide sulfurique concentré en donnant lieu à un dégagement d'acide sulfureux. Les dissolutions du

cobalt dans les acides, même dans l'eau régale, contiennent de l'oxyde ou du chlorure cobaltique. Elles sont rouges; cependant elles ont une couleur bleue lorsqu'elles sont très-concentrées, et surtout qu'elles contiennent un acide libre : les dissolutions bleues deviennent rouges quand on y ajoute de l'eau. Quand on dirige un courant de chlore gazeux sur du cobalt très-divisé, et qu'on chauffe ce dernier, il se convertit, avec production de feu, en paillettes cristallines bleues, de chlorure cobaltique.

Le cobalt décompose facilement l'eau, à la chaleur du rouge obscur, avec dégagement de gaz hydrogène et formation d'oxyde cobaltique.

39. ZINC.

La couleur du zinc est blanche, avec une teinte bleuâtre. Ce métal a beaucoup d'éclat et une texture lamelleuse. Il est un peu flexible, et se laisse même réduire en lames minces, surtout lorsqu'il est très-pur. Le zinc ordinaire et impur qu'on trouve dans le commerce n'est flexible et laminable qu'à une température élevée, qui ne doit cependant dépasser qu'un peu le point d'ébullition de l'eau. A une température plus haute encore, de même aussi qu'à froid, le zinc est cassant. Il entre en fusion à $+360°$, bout à la chaleur du rouge-blanc, et peut alors être distillé. Il ne subit aucune altération dans l'air sec. Lorsqu'on le met en contact avec de l'eau et de l'air atmosphérique qui contient de l'acide carbonique, il produit d'abord de l'hydrate zincique; puis celui-ci absorbe de l'acide carbonique, qui se combine avec lui. Dans l'eau purgée d'air, le zinc se conserve pendant des années entières sans que sa surface perde l'éclat métallique. A une température élevée, avec le contact de l'air, il brûle, en donnant une flamme éblouissante, d'un bleu tirant sur le verdâtre, et en répandant une épaisse fumée blanche, d'oxyde zincique. Sa pesanteur spécifique est de 6,86.

Le zinc se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique, même à la température ordinaire, en dégageant beaucoup de gaz hydrogène. L'acide nitrique en opère aussi la dissolution avec facilité. L'acide sulfurique le dissout, même à froid, d'une manière assez prompte, et en donnant lieu à un dégagement de gaz hydrogène. La

même chose arrive avec presque tous les acides solubles dans l'eau, quand ils ne sont pas trop étendus. Les dissolutions même de potasse pure et d'ammoniaque dissolvent le zinc métallique d'une manière lente, et au milieu d'un dégagement de gaz hydrogène. Toutes ces dissolutions contiennent de l'oxyde ou du chlorure zincique. Le zinc du commerce est plus facilement dissous par tous les réactifs que le zinc pur et distillé. Ce métal, chauffé dans une atmosphère de chlore gazeux, se convertit en chlorure zincique, qui est volatil à une température assez élevée. A la chaleur du rouge obscur, le zinc décompose très-aisément l'eau, avec dégagement de gaz hydrogène, et formation d'un oxyde zincique cristallisé, très-brillant.

40. FER, Fe.

Le fer est d'un gris clair. A l'état de pureté parfaite, sa couleur est presque blanche. Sa combinaison avec le carbone (fonte) en a une tantôt plus et tantôt moins foncée; celle avec une petite quantité de carbone (acier) est plus claire que le fer ordinaire et presque pur (fer en barres), qui ne contient qu'une proportion extrêmement faible de carbone. Le fer a beaucoup d'éclat. Il est dur et malléable. L'acier est encore plus dur que le fer, surtout quand, après l'avoir chauffé, on le fait refroidir rapidement. La fonte est dure et cassante, principalement celle qui a une teinte blanche, car la fonte grise est moins cassante. Toutes les espèces de fer sont attirées par l'aimant. Cependant, il n'y a que l'acier, à proprement parler, qui conserve long-temps le magnétisme. Cette propriété distingue le fer de tous les autres métaux, à l'exception du nickel et du cobalt. Le fer est très-difficile à fondre : l'acier est plus fusible que le fer en barres, et la fonte plus que l'acier. A la température ordinaire, l'air n'exerce aucune action sur le fer, lorsqu'il est sec; ce métal conserve même son apparence métallique à l'air humide. La rouille ou l'hydrate ferrique dont il se couvre dans les chambres habitées et divers autres lieux dépend, suivant Bonsdorf, de ce que la surface présente, dans les fissures et inégalités dont elle est parsemée, des points oxydés sur lesquels les vapeurs d'eau se déposent, et donnent lieu à la formation d'hydrate ferrique. Quand le fer est

couvert d'une couche mince de batitures, la production de l'hydrate ferrique a lieu au bout d'un laps de temps très-court.

Lorsqu'on fait rougir le fer à l'air, il s'oxyde, et se couvre d'une couche composée d'une combinaison d'oxydes ferreux et ferrique (batitures). Si on le chauffe jusqu'au rouge-blanc, soit à l'air, soit dans du gaz oxygène, il brûle en lançant des étincelles; le fer brûlé est alors fondu, et consiste également en un mélange d'oxydes ferreux et ferrique. La pesanteur spécifique du fer en barres est de 7,7.

Le fer se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique, en donnant lieu à un dégagement de gaz hydrogène : la dissolution contient du chlorure ferreux. Les fers chargés de carbone dégagent, quand on les traite par l'acide chlorhydrique, un gaz hydrogène qui exhale une odeur désagréable : il reste aussi, après la dissolution de ces fers, un résidu brun, charbonneux. L'acide nitrique dissout aisément toutes les espèces de fer. Quand on dissout du fer dans de l'acide nitrique froid et étendu, la dissolution contient de l'oxyde ferreux; lorsqu'au contraire on le dissout à chaud dans l'acide, cette dernière ne contient que de l'oxyde ferrique. Après que les fers chargés de carbone se sont dissous dans l'acide nitrique, il reste une substance brune et molle; dans ce cas, pendant la dissolution, outre du gaz oxyde nitrique, il se dégage aussi du gaz acide carbonique. L'acide sulfurique concentré, qu'on chauffe avec du fer, le convertit en sulfate ferrique, au milieu d'un dégagement d'acide sulfureux. Le fer se dissout aisément dans l'acide sulfurique étendu, et du gaz hydrogène se dégage pendant la réaction : la dissolution contient de l'oxyde ferreux. Lorsqu'on dissout des fers chargés de carbone dans de l'acide sulfurique étendu, il se dégage un gaz hydrogène fétide, et il reste un résidu noir. Presque tous les autres acides solubles dans l'eau se comportent de même que l'acide sulfurique étendu. Le résidu que les fers chargés de carbone laissent après avoir été traités par les acides contient souvent de l'acide silicique. Quand on fait passer un courant de chlore gazeux sur du fer échauffé, si le chlore est en suffisante quantité, le métal se convertit en chlorure ferrique, susceptible d'être sublimé.

Le fer décompose très-facilement l'eau, au rouge obscur, avec dégagement de gaz hydrogène et formation d'oxyde ferroso-ferrique magnétique.

41. MANGANÈSE, Mn.

Le manganèse, à l'état métallique, est d'un blanc-gris, et n'a pas beaucoup d'éclat. Il est cassant, pulvérisable, moins dur que la fonte de fer, et très-difficile à fondre. Sa pesanteur spécifique est d'à peu près 8. Exposé à l'air, il s'y oxyde déjà à la température ordinaire, et tombe en poudre noire. Dans l'eau, il s'oxyde lentement, à la température ordinaire, en dégageant du gaz hydrogène; mais lorsqu'on chauffe le liquide, le dégagement du gaz devient très-vif. Les acides aqueux le dissolvent rapidement et avec dégagement de gaz hydrogène : la dissolution contient de l'oxyde manganeux, ou, si l'on a opéré avec l'acide chlorhydrique, du chlorure manganeux. Il n'y a que l'acide nitrique qui, en dissolvant le manganèse, dégage, non du gaz hydrogène, mais du gaz oxyde nitrique; la dissolution contient de l'oxyde manganeux.

42. ZIRCONIUM, Zr.

Berzelius est le seul jusqu'à présent qui ait obtenu le zirconium. C'est une poudre noire, qui acquiert un brillant gris de fer foncé quand on la frotte avec le brunissoir. Lorsqu'on fait rougir le zirconium dans le vide, ou dans du gaz hydrogène, il n'éprouve aucun changement, et n'entre pas non plus en fusion. Si on le chauffe à l'air libre, il prend feu bien au-dessous de la chaleur rouge, brûle avec un grand dégagement de chaleur, et se convertit en zircone blanche. Avant d'avoir été rougi au feu, il se divise dans l'eau au point de pouvoir passer avec elle à travers le filtre : l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique étendu, ou des dissolutions de sels, fait que le zirconium abandonne l'eau plus aisément, et permet de le recueillir au filtre.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentré n'attaquent point le zirconium à la température ordinaire. Ils agissent même à peine sur lui avec le concours de la chaleur, et un peu de gaz hydrogène se dégage alors. L'acide nitrique et l'eau régale ne le dissolvent pas davantage; au contraire, l'acide fluorhydrique le dissout sans l'assistance de la chaleur, et en dégageant du gaz hydro-

gène. Un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique en opère surtout la dissolution avec beaucoup de violence. Les dissolutions des alcalis purs sont sans action sur lui, même lorsqu'on le fait bouillir avec elles. Quand on mêle du zirconium avec du carbonate potassique, et qu'on chauffe le mélange, le zirconium brûle aux dépens de l'acide carbonique, avec un faible dégagement de lumière. Lorsqu'on le fait fondre avec des alcalis purs, il s'oxyde aux dépens de leur eau. Enfin, quand on le fond avec du nitrate ou du chlorate potassique, il ne brûle pas avant le rouge naissant.

43. CÉRIUM, Ce.

Le cérium, d'après Mosander, est une poudre d'un brun chocolat, qui s'oxyde par la seule humidité de l'air, et qui, pour cette raison, exhale toujours l'odeur du gaz hydrogène. Dans l'eau, il s'oxyde et dégage du gaz hydrogène; mais plus il y en a qui s'est déjà oxydé, et plus la décomposition de l'eau se ralentit. A la température de 90 degrés, il s'oxyde dans l'eau avec la même violence que si l'on avait ajouté un acide à la liqueur. Par le frottement, il acquiert un faible éclat gris d'acier. Chauffé à l'air, il s'enflamme avant d'être arrivé au rouge, brûle avec vivacité, et passe à l'état d'oxyde cérique. Il détonne tant avec le chlorate qu'avec le nitrate potassique.

44. YTTRIUM, Y.

L'yttrium a les propriétés suivantes, d'après Woehler. Il forme des paillettes douées de l'éclat métallique, qui, par le lavage, donnent une poudre brillante, d'un noir de fer. Il ne s'oxyde ni à l'air ni dans l'eau. Quand on le chauffe à l'air, il prend feu en arrivant au rouge, et se convertit en yttria blanche. Si la combustion a lieu dans le gaz oxygène, elle s'accompagne d'une déflagration très-éclatante. L'yttrium se dissout dans les acides étendus, avec dégagement de gaz hydrogène. Une dissolution de potasse ne le dissout qu'avec peine, et l'ammoniaque ne le dissout pas du tout.

45. THORINIUM, Th.

Selon Berzelius, le thorinium est une poudre métallique pesante, d'un gris de plomb foncé. On peut le comprimer, et quand on se sert pour cela d'une agate polie, il devient gris de fer, avec le brillant métallique. Chauffé doucement, il prend feu et brûle avec une flamme d'un éclat extraordinaire. Le dégagement de lumière qui s'opère alors fait que la masse en combustion semble ne constituer qu'une flamme des plus vives. De petits grains qu'on fait tomber dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin brûlent avec une lueur blanche, et paraissent augmenter beaucoup de volume au moment de la combustion. La thorine, qui reste après cette dernière, est d'un blanc de neige, sans le moindre indice de fusion ni d'agglomération de ses parties.

L'eau n'oxyde le thorinium ni à froid ni à chaud. L'acide sulfurique le dissout avec une lenteur extrême, et avec dégagement de gaz hydrogène, mais finit par en opérer la dissolution complète. L'acide nitrique agit peut-être moins encore sur lui. L'acide chlorhydrique le dissout facilement, avec dégagement de gaz hydrogène; sous l'influence de la chaleur, la dissolution s'effectue rapidement. L'acide fluorhydrique l'attaque tout aussi faiblement que l'acide sulfurique. Les acides n'agissent pas sur lui, par la voie humide.

46. GLUCINIUM, Be.

Le glucinium a, d'après Woehler, la forme d'une poudre d'un gris foncé, qui ne s'oxyde ni à l'air, à la température ordinaire, ni dans l'eau froide, ni dans l'eau bouillante. Mais quand on le chauffe à l'air jusqu'au rouge, il prend feu, et brûle avec beaucoup de vivacité; la combustion s'accompagne d'un éclat extraordinaire dans le gaz oxygène. Le glucinium se dissout dans l'acide sulfurique concentré et chaud, avec dégagement d'acide sulfureux, et dans les acides étendus, ainsi que dans une dissolution de potasse, avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide nitrique le dissout, avec dégagement de gaz oxyde nitrique. Il est absolument insoluble dans l'ammoniaque.

47. ALUMINIUM, Al.

L'aluminium ressemble, d'après Woehler, au platine pulvérulent ; il acquiert aisément un éclat métallique parfait, et une couleur blanche d'étain, lorsqu'on le frotte avec le brunissoir. Il ne fond pas, et ne s'agglutine même point à une chaleur qui fait entrer la fonte de fer en fusion. Quand on le chauffe à l'air jusqu'au rouge, il prend feu, brûle avec un grand éclat, et se convertit en alumine blanche et dure. Dans le gaz oxygène, il brûle en répandant une clarté que les yeux peuvent à peine supporter. L'eau ne l'oxyde point à la température ordinaire ; mais, à la chaleur de l'ébullition, il s'y oxyde lentement et avec faible dégagement de gaz hydrogène. A la température ordinaire, il résiste à l'action des acides nitrique et sulfurique concentrés ; mais, pour peu qu'on le fasse chauffer avec ces acides, sa dissolution s'effectue d'une manière violente. Les acides étendus le dissolvent rapidement et avec dégagement de gaz hydrogène. L'aluminium se comporte de même envers les dissolutions des alcalis fixes, même lorsqu'elles sont assez étendues. L'ammoniaque le dissout également, en dégageant du gaz hydrogène ; cet alcali contient alors une assez grande quantité d'alumine, qui, en toute autre circonstance, ne se laisse point dissoudre par lui.

48. MAGNÉSIUM, Mg.

D'après Bussy, le magnésium est d'un blanc argentin, très-brillant, dur et malléable, de manière qu'on peut l'aplatir sous le marteau. Il fond, d'après Liebig, à une température qui n'excède pas celle à laquelle l'argent entre en fusion. A la température ordinaire, il n'éprouve aucune altération de la part de l'air, quand celui-ci est sec ; mais il perd son éclat métallique dans l'air humide. L'eau pure ne l'oxyde point. Il brûle dans l'air atmosphérique et dans le gaz oxygène, à la température sous l'influence de laquelle le verre se ramollit, répand une vive lumière, et se convertit en magnésie. Les acides étendus le dissolvent à froid, avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide nitrique le dissout, en dé-

gageant du gaz nitrogène, et l'acide sulfurique concentré, en dégageant de l'acide sulfureux. Ses dissolutions dans les acides contiennent de la magnésie.

49. CALCIUM, Ca.

Le calcium est d'un blanc argentin et solide. Il s'oxyde rapidement à l'air humide. A la température ordinaire, cette oxydation a lieu sans dégagement de lumière ; mais il survient une déflagration quand on chauffe le métal à l'air. L'eau le convertit, avec dégagement de gaz hydrogène, en oxyde calcique, qu'elle dissout.

50. STRONTIUM, Sr.

Le strontium n'a été obtenu que par Davy. Il ressemble au barium pour les qualités extérieures et les propriétés.

51. BARIUM, Ba.

Le barium ressemble à l'argent. Il est plus pesant que l'acide sulfurique concentré, et malléable. Il fond avant d'être rouge. A l'air humide, il s'oxyde et se couvre d'une croûte blanche. Quand on le chauffe à l'air libre, il brûle avec une lumière d'un rouge foncé. L'eau et les acides l'oxydent, en donnant lieu à un dégagement violent de gaz hydrogène.

52. LITHIUM, L.

Le lithium est très-peu connu à l'état métallique ; on dit qu'il a de la ressemblance avec le sodium.

53. SODIUM, Na.

Le sodium est d'un blanc argentin, et il a beaucoup d'éclat métallique. Il est pulvérisable à une température inférieure au point de congélation de l'eau, mais il devient malléable à une température un peu plus élevée. A la température ordinaire, il a

la consistance de la cire, et il se fluidifie à plusieurs degrés au dessous du terme d'ébullition de l'eau; au rouge obscur, il est volatil. Ce métal est plus léger que l'eau. Suivant Bonsdorff, il ne s'oxyde pas à l'air sec, mais bien à l'air humide, où il se couvre d'une croûte d'hydrate sodique. Le métal ne s'enflamme que quand on le chauffe presque jusqu'au point de le faire rougir. L'eau pure l'oxyde, avec dégagement de gaz hydrogène, mais sans production de lumière. Cependant, lorsqu'on dissout un peu de gomme dans l'eau, les petits morceaux de sodium qu'on jette ensuite dans ce liquide s'arrêtent plus long-temps sur un point, ce qui augmente assez la chaleur pour les déterminer à prendre feu, et pour les faire courir çà et là sur la surface de l'eau. La flamme que le sodium donne en brûlant est jaune. Le métal s'enflamme aussi lorsqu'on l'humecte avec très-peu d'eau. Quand on le jette sur du mercure, ce dernier, même lorsque l'air est sec, le lance loin de lui, avec une explosion accompagnée de lumière et de chaleur.

54. POTASSIUM, K.

Le potassium ressemble beaucoup au mercure, quant à ses qualités extérieures. Il a presque la même couleur et presque autant d'éclat; cependant, à la température ordinaire, il est, non pas coulant comme le mercure, mais seulement demi-fluide. De 50 à 60 degrés, il devient complètement liquide. Au terme de la congélation de l'eau, il est solide et cassant. A la chaleur du rouge obscur, il est volatil et susceptible d'être distillé; cependant sa volatilité est un peu moins grande que celle du sodium. Il a une pesanteur spécifique moindre que celle de l'eau et du sodium. Exposé à l'air humide, il s'oxyde peu à peu, à la température ordinaire, sans produire aucun phénomène d'ignition, et cependant avec plus de rapidité que le sodium. Mais lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il prend feu et brûle avec beaucoup de violence. Il conserve l'état métallique à l'air sec. L'eau l'oxyde plus vivement que le sodium, avec dégagement de gaz hydrogène. Quand on le jette sur la surface de l'eau, il y tournoie long-temps, et le gaz hydrogène qui se dégage brûle alors avec une flamme, non pas jaune,

comme il arrive quelquefois quand on opère sur du sodium, mais rouge ou violette. Le potassium s'enflamme même sur de la glace. Lorsqu'on le projette sur du mercure, il s'amalgame tranquillement avec ce métal, pourvu que l'expérience ait lieu dans un air sec, ce qui le distingue du sodium. Ce n'est qu'à l'air libre, en raison de l'humidité contenue dans l'atmosphère, qu'il tournoie sur le mercure, à cause du dégagement de gaz hydrogène qui s'opère dans cette circonstance.

SECONDE PARTIE.

DE LA MARCHE A SUIVRE DANS LES ANALYSES QUALITATIVES.

Lorsque, dans une analyse chimique qualitative, il s'agit de déterminer tous les principes constituans que renferme une substance, on peut fréquemment, par quelques expériences faites sans ordre, arriver d'une manière prompte à la découverte de l'un ou de l'autre de ces principes; mais il y a presque toujours de l'avantage à suivre pour cela une marche systématique ; car, dans les analyses qualitatives, il est très-facile, lorsqu'on néglige les minuties, de commettre des erreurs graves, et de ne point apercevoir plusieurs des substances qui entrent dans la combinaison soumise à l'examen.

Avant de décrire la marche à suivre pour trouver les principes constituans des combinaisons composées, il est nécessaire de parler des réactifs au moyen desquels on arrive à ce résultat, et de la manière de les employer.

CHAPITRE PREMIER.

DES RÉACTIFS.

Le nombre des réactifs, dont on se sert dans les analyses qualitatives de combinaisons ne contenant que des substances qui se rencontrent fréquemment, n'est point considérable. Les principaux sont ceux qui suivent :

1. *Acide chlorhydrique.* De tous les acides qu'on emploie dans

les analyses chimiques, celui-là est le plus indispensable. Il ne sert pas seulement pour découvrir l'oxyde argentique (p. 102), l'oxyde mercureux (p. 42), et l'oxyde plombique (p. 82), mais encore, et principalement, pour dissoudre la plupart des substances oxydées qui sont insolubles dans l'eau. C'est aussi à lui qu'on a recours de préférence lorsqu'il s'agit de rendre acide une dissolution neutre ou alcaline, et il n'y a qu'un petit nombre de cas où il soit mieux de recourir pour cela à un autre acide. On s'en sert encore pour découvrir l'acide carbonique. Il est également préférable à d'autres acides volatils, lorsqu'on veut constater l'existence de traces d'ammoniaque libre dans des dissolutions (p. 17). Enfin on s'en sert pour découvrir des suroxydes et quelques acides dont l'oxygène n'a pas une grande affinité pour le radical, cas dans lequel il donne lieu à un dégagement de chlore.

L'acide chlorhydrique ne dissout que les métaux qui décomposent facilement l'eau avec le secours d'un acide, en donnant lieu à un dégagement de gaz hydrogène, comme le zinc, le fer, etc. Étendu d'eau, il dissout également plusieurs sulfures métalliques, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Les phosphures métalliques n'y sont point solubles. Presque tous les oxydes sont dissous par lui, à l'état de chlorures métalliques, du moins quand ils n'ont pas été rougis préalablement. Les oxydes qui forment des bases y sont généralement plus solubles que ceux qui se comportent à la manière des acides. Parmi les premiers, il n'y a d'exception que pour les oxydes argentique, mercureux et plombique, parce que les chlorures correspondans sont fort peu solubles ou insolubles. On se sert tout particulièrement de l'acide chlorhydrique pour dissoudre les oxydes insolubles dans l'eau, et il n'y a qu'un petit nombre de cas particuliers dans lesquels on ait recours pour cela à un autre acide. Après avoir été rougis au feu, la plupart des oxydes sont moins solubles dans l'acide chlorhydrique; quelques-uns, comme l'oxyde stannique, l'oxyde chromique, l'acide titanique pur, y sont même insolubles. Les sels insolubles dans l'eau, que les oxydes forment avec les acides, sont presque tous solubles dans l'acide chlorhydrique : il faut excepter ceux des trois oxydes précédens, les sulfates et séléniates barytiques, strontianiques et calciques, et un petit nombre d'autres en-

core. Souvent, lorsque les acides que contiennent les sels ne sont pas solubles dans l'acide chlorhydrique, ces sels subissent une décomposition telle que celui-ci dissout la base et laisse l'acide. Tel est le cas, par exemple, de plusieurs silicates. L'acide chlorhydrique est le dissolvant proprement dit des sels insolubles dans l'eau, comme il est celui des oxydes; nul autre acide ne peut lui être préféré sous ce rapport, à moins de circonstances particulières.

L'acide chlorhydrique ne dissout ni les métaux qui ne sont point susceptibles de décomposer l'eau avec le secours d'un acide, ni beaucoup de sulfures métalliques, dont cependant un grand nombre de ceux qui résistent à son action quand il est étendu sont décomposés par lui quand il est concentré, surtout avec le secours de la chaleur; il ne dissout pas non plus la plupart des substances simples, solides, non métalliques, comme le soufre, le sélénium, le phosphore, le carbone; il ne dissout également point les oxydes des bases dont les chlorures sont insolubles, non plus que leurs sels, quelques autres combinaisons dont je viens de parler tout à l'heure, et beaucoup de silicates naturels.

D'ordinaire, on emploie un acide chlorhydrique médiocrement étendu, d'une pesanteur spécifique de 1,110 à 1,120, auquel on peut même encore ajouter de l'eau dans la plupart des cas. Il n'y a qu'un petit nombre de circonstances où un acide chlorhydrique plus fort et fumant soit exigible. Pour que cet acide puisse servir à des recherches analytiques, il faut qu'il soit pur. La substance qui en altère le plus communément la pureté est l'acide sulfurique. On reconnaît la présence de celui-ci en étendant d'eau l'acide chlorhydrique, et en y versant ensuite une dissolution de chlorure barytique, qui fait naître un précipité de sulfate barytique, lequel ne se forme qu'au bout de quelque temps, lorsque la quantité d'acide sulfurique est extrêmement faible. Si l'acide chlorhydrique est jaune ou jaunâtre, c'est une preuve qu'il contient, presque toujours des substances organiques, quelquefois aussi du chlorure ferrique. On découvre ce dernier en sursaturant l'acide avec de l'ammoniaque, qui précipite, sinon de suite, du moins au bout de quelque temps, des flocons d'oxyde ferrique. Cependant on peut constater plus sûrement encore la présence du fer en

ajoutant, après la sursaturation avec l'ammoniaque, du sulfhydrate ammonique, qui produit un précipité noir, de sulfure de fer, dont il est plus facile de remarquer une petite quantité que des traces d'oxyde ferrique. La présence de substances organiques s'annonce par la coloration de l'acide chlorhydrique, bien qu'il ne contienne pas d'oxyde ferrique, et aussi parce que quelques gouttes de cet acide, évaporées sur un verre de montre, laissent un résidu charbonneux. La présence du chlore à l'état de liberté se reconnaît en partie à l'odeur, en partie aussi à ce que quelques gouttes d'acide, évaporées sur une feuille de platine, laissent un résidu. Si la quantité du chlore libre est considérable, l'acide chlorhydrique peut dissoudre de l'or battu. Quand cet acide contient de l'acide sulfureux, on découvre ce dernier, soit à son odeur, soit au moyen de la dissolution de sulfide hydrique ou du chlorure stanneux. Quelquefois il y a dans l'acide de l'acide bromhydrique, dont on reconnaît la présence à l'aide de l'eau de chlore et de l'éther. Il peut aussi parfois contenir de l'acide arsenieux lorsqu'il a été préparé avec un acide sulfurique arsenifère : la dissolution de sulfide hydrique y détermine alors un précipité jaune, d'où l'on peut extraire de l'arsenic métallique par les procédés que j'ai indiqués. La présence de corps fixes, par exemple, du chlorure sodique, se reconnaît en évaporant une petite quantité de l'acide sur un verre de montre ou sur une feuille de platine. Quelquefois, bien que fort rarement, l'acide chlorhydrique contient de l'acide sélénieux, que l'on découvre au moyen d'un sulfosel.

2. *Acide nitrique.* Cet acide sert, dans quelques cas, à dissoudre des substances oxydées qui sont insolubles dans l'eau, et c'est alors à lui qu'on a recours lorsqu'il faut éviter la présence de l'acide chlorhydrique.

Quoiqu'il forme des combinaisons solubles avec presque toutes les bases, il n'est nullement préférable à l'acide chlorhydrique, comme dissolvant de substances oxydées. En effet, ces dernières s'y dissolvent généralement moins bien que dans celui-ci, et l'excès qu'on se trouve forcé d'en mettre est plus difficile à chasser par la chaleur, si l'on agit sur des substances non volatilisables ; il y a surtout une particularité fort désagréable, l'expulsion du nitrate

ammonique, qui se forme en grande quantité lorsqu'on emploie de l'acide nitrique, au lieu d'acide chlorhydrique, pour dissoudre un oxyde, et qu'on sursature ensuite la dissolution avec de l'ammoniaque; cette expulsion présente des difficultés, parce que, quand le nitrate ammonique est en quantité considérable, et qu'en même temps que lui il existe des substances organiques, une explosion peut avoir lieu pendant qu'on l'accomplit. On prend quelquefois aussi de l'acide nitrique, au lieu d'acide chlorhydrique, pour acidifier des dissolutions neutres ou alcalines; toutefois cela n'est que rarement nécessaire. Mais on emploie l'acide nitrique surtout pour dissoudre des métaux et des alliages métalliques, parce que la plupart des métaux ne se laissent souvent dissoudre que par lui. Il sert encore pour oxyder des sulfures métalliques (p. 393), et pour convertir, dans des dissolutions, un degré d'oxydation en un autre plus élevé, comme, par exemple, de l'oxyde ferreux en oxyde ferrique. Ordinairement on emploie un acide nitrique pur, de la force de l'eau forte; il n'y a que quelques cas, principalement lorsqu'il s'agit d'oxyder les sulfures métalliques, où l'on se serve de l'acide nitrique fumant, contenant de l'acide nitreux. Fréquemment on fait usage, au lieu d'acide nitrique, d'un mélange d'environ une partie de cet acide et deux d'acide chlorhydrique (*eau régale*). Dans ce cas, il n'est naturellement pas nécessaire que l'acide nitrique soit exempt d'acide chlorhydrique; mais il doit l'être d'acide sulfurique.

L'acide nitrique, surtout avec le secours de la chaleur, dissout presque tous les métaux, avec dégagement de gaz oxyde nitrique, et parfois aussi de gaz acide nitreux. Il n'y a que l'or, le platine et quelques autres métaux dont j'ai parlé précédemment, qui ne s'y dissolvent pas. Il dissout en outre presque tous les oxydes, à l'exception de l'oxyde stannique, de l'oxyde antimonique, de l'acide tellureux et de quelques autres, qui ont été préalablement rougis, comme aussi les sels insolubles dans l'eau produits par les oxydes. Les suroxydes sont partiellement convertis par lui en un oxyde basique et en un degré supérieur d'oxydation. Les substances simples non métalliques, comme le soufre, le sélénium, etc., sont oxydées par lui, plus facilement par celui qui est fumant que par celui qui est étendu. Leurs combinaisons avec des métaux sont également

dissoutes par lui ; mais presque toujours le métal l'est plus tôt que la substance avec laquelle il se trouve combiné (voy. p. 393, où j'ai indiqué aussi les sulfures métalliques non susceptibles de se dissoudre dans l'acide nitrique).

Les substances insolubles dans l'acide nitrique sont quelques métaux et oxydes dont il a été fait mention précédemment : le chlorure, le bromure, l'iodure et le cyanure, le bromate et l'iodate argentiques, le sulfate et le séléniate barytiques, strontianiques, calciques et plombiques. Les silicates se comportent envers lui de même qu'envers l'acide chlorhydrique.

On emploie l'acide nitrique à l'état fumant lorsqu'il faut oxyder des sulfures métalliques ; mais ordinairement on se sert d'un acide plus étendu, dont la pesanteur spécifique est de 1,11 à 1,12.

La substance qu'il est le plus ordinaire de rencontrer mêlée à l'acide nitrique est l'acide chlorhydrique. On reconnaît la présence de celui-ci en étendant la liqueur d'eau, et y versant une dissolution de nitrate argentique, par le trouble de chlorure argentique qui se produit. La présence de l'acide sulfurique s'annonce par le précipité de sulfate barytique qui se forme lorsqu'après avoir étendu l'acide nitrique d'eau, on y verse une dissolution de nitrate ou de chlorure barytique. Les corps étrangers fixes se découvrent en évaporant une petite quantité de l'acide sur un verre de montre.

L'eau régale dissout toutes les substances qui sont solubles dans l'acide nitrique. Elle dissout de plus l'or, le platine et plusieurs autres métaux qui sont insolubles dans ce dernier. Elle dissout enfin, surtout lorsque l'acide chlorhydrique y prédomine, les oxydes de l'antimoine, de l'étain, etc., et leurs sels. Les autres combinaisons oxydées qui sont insolubles dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique le sont également dans l'eau régale.

3. *Acide sulfurique.* L'acide sulfurique concentré est employé quand on veut savoir si une substance contient de l'acide borique (p. 240) et des acides volatils. Il sert à découvrir l'acide chlorique (p. 208) et l'acide bromique (p. 216) dans leurs sels ; le chlore (p. 363), le brôme (p. 368), l'iode (p. 374) et le fluor (p. 377), dans leurs combinaisons avec des métaux. L'acide étendu d'un vi-

ron six à huit parties d'eau sert à reconnaître et à précipiter la baryte (p. 22), la strontiane (p. 26), l'oxyde plombique (p. 82), et souvent aussi à découvrir la chaux (p. 28). Au lieu de l'acide sulfurique étendu, on emploie avec avantage, dans quelque cas, une dissolution de *sulfate potassique*, ainsi que je l'ai fait voir p. 28.

L'acide sulfurique concentré dissout ou décompose, avec le secours de la chaleur, presque toutes les substances qui résistent à l'action d'autres acides ; cependant on ne s'en sert presque jamais pour dissoudre des substances insolubles dans l'eau, parce que l'excès de cet acide ne peut être volatilisé qu'à une haute température, et surtout aussi parce que la volatilisation du sulfate ammonique entraîne des inconvéniens.

Les substances insolubles dans l'acide sulfurique sont l'or, le platine, quelques métaux et certaines combinaisons oxydées qui le sont également dans les acides nitrique et chlorhydrique. Cependant quelques-unes de ces dernières se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré chaud, mais elles se précipitent de la dissolution quand on ajoute de l'eau à celle-ci.

La plupart du temps c'est l'acide sulfurique distillé qu'on emploie dans les recherches analytiques. Pour qu'il soit pur, il faut que quelques gouttes qu'on en évapore dans un petit creuset de platine ne laissent point de résidu. L'acide sulfurique qu'on trouve dans le commerce contient de petites quantités de sulfate plombique ; c'est pourquoi, lorsqu'on y verse une dissolution de sulfide hydrique, il brunit. Parfois aussi il contient du sulfate potassique, qui reste dans le creuset de platine où on l'a fait évaporer, ou de l'acide sélénique, qui peut lui donner la propriété d'attaquer l'or, et même, s'il est mêlé d'acide chlorhydrique, celle d'attaquer le platine. La présence de l'acide sélénique se reconnaît en étendant la liqueur d'un peu d'eau, la faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique, et la mettant ensuite en digestion avec une dissolution d'un sulfite (p. 185). Si l'acide sulfurique contient de l'acide arsénieux, on le découvre, après y avoir ajouté de l'eau, par le moyen du gaz sulfide hydrique (p. 294). S'il contient de l'acide nitrique, on le reconnaît en y versant, sans l'étendre d'eau, une dissolution

de sulfate ferreux (p. 197), ou, après y avoir ajouté un peu d'eau, et y introduisant de la limaille de cuivre (p. 198).

4. *Ammoniaque*, On s'en sert particulièrement pour saturer des liqueurs acides, but dans lequel elle est préférable aux dissolutions des alcalis fixes. On l'emploie également pour distinguer les dissolutions des sels alcalins, barytiques, strontianiques et calciques, de celles des sels de magnésie, d'alumine et d'autres terres, celles-là n'étant point précipitées par elle, tandis que celles-ci le sont. On y a recours aussi pour découvrir l'oxyde cuivrique (p. 98) et l'oxyde niccolique (p. 66), pour dissoudre le chlorure argentique (p. 106), pour le distinguer du chlorure mercureux et du chlorure plombique, enfin pour précipiter une multitude d'oxydes. L'ammoniaque est, comme l'acide chlorhydrique, du nombre des réactifs dont on ne peut point se passer.

L'ammoniaque doit être claire comme de l'eau, et non colorée en brunâtre, auquel cas elle contient des substances organiques. Elle doit non-seulement ne pas laisser de résidu quand on l'évapore dans une cuiller ou un petit creuset de platine, mais encore donner, après qu'on l'a saturée d'acide chlorhydrique pur et qu'on a évaporé la liqueur, un sel qui se volatilise complètement et qui ne laisse pas de résidu charbonneux avant son entière volatilisation. D'ordinaire, cependant, l'ammoniaque, même la plus pure, qu'on traite de cette manière, laisse un très-petit résidu charbonneux, et pour peu que celui-ci soit considérable, l'alcali ne peut servir aux recherches analytiques.

L'ammoniaque contient souvent du chlorure ammonique. Si alors on la sursature avec de l'acide nitrique pur, la dissolution donne un précipité de chlorure argentique lorsqu'on y ajoute une dissolution de nitrate argentique. Si, après la sursaturation de l'ammoniaque par l'acide nitrique ou par l'acide chlorhydrique, l'addition du chlorure barytique et d'une suffisante quantité d'eau fait naître un précipité blanc, c'est une preuve que l'alcali contient du sulfate ammonique ; si l'ammoniaque contient de l'acide carbonique, ce qui arrive souvent lorsqu'on ne l'a pas bien garantie du contact de l'air, l'eau de chaux ou une dissolution, soit de chlorure calcique, soit de chlorure barytique, y fait naître un trouble dû à du carbonate calcique ou barytique. L'ammoniaque peut quelque-

fois contenir du chlorure calcique; dans ce cas, elle laisse un résidu après avoir été évaporée, et une dissolution d'acide oxalique la trouble; si elle contient des traces d'oxyde stannique, celles-ci restent après qu'on a évaporé une grande quantité de la liqueur : il faut mêler ce résidu avec de la soude, et le réduire sur du charbon, à la flamme intérieure du chalumeau, pour bien se convaincre de la présence de l'étain (p. 147). L'ammoniaque peut aussi parfois contenir de l'oxyde cuivrique, auquel cas, quand la quantité de celui-ci n'est pas trop faible, il lui donne une teinte bleuâtre; on acquiert plus sûrement encore la conviction de sa présence en ajoutant à l'ammoniaque un peu de sulfhydrate ammonique, qui précipite du sulfure cuivrique, dans lequel, même s'il est en très-faible proportion, on peut aisément reconnaître la présence du cuivre par le moyen du chalumeau.

5. *Hydrate potassique pur*, à l'état de dissolution. La dissolution de la potasse pure sert pour découvrir l'ammoniaque dans ses combinaisons (p. 17). On l'emploie aussi pour séparer et distinguer les dissolutions d'alumine (p. 37), d'oxyde stannique (p. 150), d'oxyde plombique (p. 80), et de quelques autres terres et oxydes métalliques, de celles d'autres bases qui sont bien précipitées par la potasse, mais qui ne sont pas redissoutes par un excès de ce réactif. Elle dissout, en outre, un nombre considérable d'oxydes, surtout parmi ceux qui se comportent comme acides avec les bases.

L'hydrate potassique solide sert à absorber certains gaz, par exemple l'acide carbonique, le chlore, le sulfide hydrique, etc. Autrefois on l'employait fréquemment pour le faire fondre avec certains oxydes, ceux surtout qui agissent comme acides, et qui, après avoir été rougis au feu, sont devenus insolubles dans l'acide chlorhydrique; on les convertissait par-là en combinaisons solubles dans les acides; aujourd'hui le carbonate potassique ou sodique est préféré, dans la plupart des cas, à l'hydrate potassique, pour arriver à ce but.

La dissolution de potasse peut contenir du chlorure potassique, du sulfate, et parfois aussi du nitrate potassique. Lorsqu'on la sursature avec de l'acide nitrique pur, une dissolution de nitrate argentique y fait naître un trouble, de chlorure argentique, dans le

premier cas; dans le second, après l'avoir convenablement étendue d'eau, on y fait naître un trouble par l'addition d'une dissolution de chlorure barytique; cependant il est bien rare de trouver une potasse qui soit totalement exempte de traces de chlorure potassique. La présence du nitrate potassique se reconnaît par les méthodes qui ont été exposées (p. 197). Fréquemment la dissolution de potasse contient de l'acide silicique et de l'alumine. Pour découvrir ces substances, on la sursature avec de l'acide chlorhydrique, on évapore la liqueur jusqu'à siccité, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique, et au bout de quelque temps on verse de l'eau dessus. S'il y avait de l'acide silicique, celui-ci reste indissous; si la masse sèche et humectée d'acide chlorhydrique se dissout complètement, on conclut de là qu'elle ne contenait pas d'acide silicique. Lorsqu'ensuite on ajoute à la liqueur acide une dissolution de carbonate ammoniacal en excès, l'alumine se précipite, s'il en existait dans la potasse.

La dissolution de potasse contient ordinairement un peu de carbonate potassique, dont la présence n'est nuisible presque dans aucun cas, lorsqu'il n'y en a pas trop, ce qui s'annonce par une forte effervescence au moment où l'on sursature la liqueur avec un acide. Si la potasse contient des traces de chaux, celle-ci s'annonce par un faible précipité d'oxalate calcique qui a lieu lorsqu'après avoir ajouté à la liqueur un peu d'eau et une dissolution d'acide oxalique, on fait bouillir légèrement le tout.

Il n'est pas nécessaire que la potasse solide soit parfaitement pure, quand on veut l'employer pour absorber des gaz.

6. *Carbonate potassique*, à l'état de dissolution, en place duquel on peut employer une dissolution de *carbonate sodique*, celle-ci rendant les mêmes services dans la plupart des cas. Les dissolutions de ces carbonates alcalins précipitent beaucoup d'oxydes métalliques et toutes les terres des dissolutions de leurs sels, et distinguent par-là ces dernières de celles des alcalis, qui n'éprouvent aucun changement de leur part. A l'état sec, les carbonates potassique et sodique servent pour décomposer les combinaisons de l'acide silicique (p. 245), et en général les substances qui résistent à l'action des acides. On les emploie aussi pour séparer certains acides de certaines terres ou oxydes métalliques, surtout quand les com-

binaisons sont insolubles dans l'eau ; on fait fondre le corps avec un excès de carbonate alcalin, et l'on traite la masse fondue par l'eau, qui dissout l'acide uni à l'alcali ; ainsi que l'excès de carbonate alcalin, laissant indissous la terre et l'oxyde métallique, lorsqu'ils ne sont pas solubles dans la dissolution du carbonate alcali

Les carbonates potassique et sodique contiennent très-souvent du sulfate alcalin et du chlorure potassique ou du chlorure sodique. On peut distinguer ces mélanges par les mêmes moyens qui servent à constater leur présence dans la dissolution de potasse pure. Le carbonate potassique contient fréquemment de l'acide silicique, et parfois aussi des traces d'alumine, qu'on reconnaît en suivant la même marche qu'à l'égard de l'hydrate potassique. Il est fort difficile de préparer un carbonate potassique qui soit exempt de toute trace d'acide silicique. Comme il n'y en a ordinairement point dans le carbonate sodique, on emploie souvent celui-ci de préférence à l'autre. Quelquefois il y a dans le carbonate sodique de petites quantités de sulfure, de sulfite ou même d'hyposulfite sodique. Le premier se reconnaît à l'odeur de sulfide hydrique qui se dégage lorsqu'on sursature avec un acide la dissolution d'une grande quantité de sel. S'il se produit alors une odeur d'acide sulfureux, elle peut tenir à du sulfite ou à de l'hyposulfite sodique ; si c'est ce dernier qui existe, il se sépare en même temps du soufre. On découvre de très-petites quantités d'hyposulfite sodique en ajoutant un peu de nitrate argentique à la dissolution, puis y versant de l'acide nitrique étendu, pour redissoudre le précipité : la liqueur acquiert une couleur brunâtre due au sulfure d'argent produit (p. 181), qui, au bout de quelque temps, se précipite sous la forme d'un dépôt noir-brun.

V. *Carbonate ammoniacal*, à l'état de dissolution. Cette dissolution peut, dans la plupart des cas, être employée comme celles des carbonates potassique et sodique. Il est cependant beaucoup de circonstances dans lesquelles le carbonate ammoniacal est ou préféré, ou seul usité, comme, par exemple, lorsqu'il s'agit de séparer les terres des alcalis et de dissoudre la glucine et autres bases.

Le carbonate ammoniacal contient souvent, comme l'ammo-

niaque, du chlorure ammonique, du sulfite ammonique et des matières organiques. Toutes ces substances se reconnaissent de la même manière que dans l'ammoniaque. Ce sel doit être complètement volatilisable quand on le chauffe dans une cuiller en platine. S'il contient du carbonate plombique, il laisse, traité ainsi, un résidu d'oxyde plombique; la même chose arriverait pour un sel calcique. Lorsqu'on traite par l'eau du carbonate ammoniacal plombifère, du carbonate plombique reste sans se dissoudre.

8. *Sulfide hydrique.* C'est ordinairement de sa dissolution aqueuse qu'on se sert dans les analyses qualitatives; quelquefois cependant on fait passer directement le gaz à travers la liqueur qu'on veut examiner. Le sulfide hydrique est un réactif fort important et infaillible pour reconnaître les oxydes métalliques. Comme quelques oxydes métalliques sont précipités par lui de leurs dissolutions acides, que d'autres le sont seulement de leurs dissolutions alcalines, qu'enfin les alcalis et les terres ne le sont point du tout, il est convenable de baser la marche systématique qu'on doit suivre dans les analyses qualitatives sur la manière dont les différentes substances se comportent avec le sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique. C'est pourquoi il en a déjà été parlé fort au long dans la première partie de ce volume, et j'en ai encore présenté un court aperçu (p. 408). La dissolution de sulfide hydrique qu'on emploie dans les analyses qualitatives doit être aussi saturée que possible; il faut avoir soin de la tenir dans des flacons bien bouchés et qui ne soient pas trop grands, parce qu'en la débouchant souvent elle se décompose et devient tout-à-fait hors d'état de servir. J'ai dit (p. 388) quelle est la manière dont elle se décompose. Comme on prépare toujours le réactif soi-même, elle ne peut point contenir de substances étrangères.

Quand on emploie, pour la préparation de la dissolution de sulfide hydrique, un courant trop rapide de gaz qui se dégage d'un mélange de sulfure de fer et d'acide sulfurique étendu, ce gaz peut entraîner un peu d'acide sulfurique et de sulfate ferreux. Alors la liqueur, qui produit un précipité de sulfure de fer noir quand on y ajoute de l'ammoniaque, peut donner lieu à de nombreuses erreurs dans des analyses qualitatives.

9. *Sulfhydrate ammonique.* On s'en sert, au lieu du sulfide hy-

drique, pour précipiter les oxydes métalliques de dissolutions neutres ou alcalines.

L'ammoniaque doit y être saturée aussi complètement que possible de sulfide hydrique. On fait passer le gaz dans de l'ammoniaque liquide, non pas concentrée, mais étendue de deux ou trois fois son volume d'eau. Lorsqu'on conserve le réactif dans des flacons mal bouchés, ou qu'on ouvre trop fréquemment les vases qui le renferment, il jaunit, et s'il reste long-temps exposé au contact de l'air atmosphérique, il se convertit partiellement en hyposulfite ammonique, auquel cas on ne peut plus l'employer à titre de réactif. Lorsque, sursaturé d'acide chlorhydrique, il ne donne pas un très-abondant précipité blanc de soufre, il peut encore servir, pourvu que, pendant la sursaturation, un grand dégagement de gaz sulfide hydrique ait lieu. Si, durant la préparation, le courant de gaz sulfide hydrique qu'on a dégagé d'un mélange de sulfure de fer et d'acide sulfurique étendu, et qu'on a fait passer à travers de l'ammoniaque étendue d'eau, a été trop rapide, le sulfhydrate ammonique dépose, au bout de quelque temps, des flocons noirs de sulfure de fer. Si on conserve ce réactif dans des flacons dont le verre contienne beaucoup d'oxyde plombique, il s'y produit, avec le temps, un précipité noir de sulfure de plomb.

10. *Chlorure barytique*, à l'état de dissolution. La dissolution du chlorure barytique ne sert pas seulement à découvrir l'acide sulfurique et les dissolutions des sulfates (p. 172), mais encore à précipiter un très-grand nombre d'acides qui forment avec la baryte des sels insolubles dans l'eau. Il est peu de cas où, au lieu de la dissolution du chlorure barytique, on emploie celle du *nitrate* ou de l'*acétate barytique*. Cette dernière sert surtout pour séparer les alcalis de la magnésie.

Il est rare que le chlorure et le nitrate barytiques ne soient pas purs. Cependant ils peuvent contenir de très-petites quantités de chlorure et de nitrate strontianiques, ce qu'on reconnaît en les faisant digérer dans de l'alcool, qui, lorsqu'on y met ensuite le feu, brûle avec une flamme rougeâtre. Si le chlorure barytique est jaunâtre, il peut contenir un peu de chlorure ferrique. Lorsqu'il attire fortement l'humidité de l'air, il contient du chlorure calcique.

Du reste, les deux sels barytiques doivent se dissoudre complète-

ment dans l'eau et produire une liqueur limpide. La dissolution doit rester claire après qu'on y a ajouté de l'ammoniaque. Il faut aussi qu'après l'addition d'un excès d'acide sulfurique et la séparation du précipité par la filtration, la liqueur filtrée ne laisse pas de résidu, même quand on l'évapore à siccité. Si elle en laissait un, ce serait une preuve que les sels barytiques contiennent des sels alcalins.

L'acétate barytique donne quelquefois avec l'eau une dissolution qui n'est pas parfaitement claire. Il contient parfois de l'acide chlorhydrique; ce qui ne permet pas de l'employer comme réactif, surtout pour séparer les alcalis de la magnésie. On constate la présence de l'acide chlorhydrique en dissolvant l'acétate dans une grande quantité d'eau, et ajoutant à la liqueur un peu d'acide nitrique et de nitrate argentique, ce qui produit un précipité de chlorure argentique.

11. *Nitrate argentique*, à l'état de dissolution. Il sert principalement à découvrir l'acide chlorhydrique et les dissolutions des chlorures métalliques (p. 361). On l'emploie encore pour trouver beaucoup d'acides qui donnent avec l'oxyde argentique des combinaisons insolubles ou peu solubles dans l'eau, comme l'acide bromique (p. 215), l'acide iodique (p. 219), l'acide phosphorique (p. 223), l'acide borique (p. 239), l'acide arsenique (p. 286), l'acide arsenieux (p. 293), l'acide bromhydrique et les dissolutions des bromures métalliques (p. 366), l'acide iodhydrique et les dissolutions des iodures métalliques (p. 371).

Dans quelques cas rares cependant, on emploie le *sulfate* et l'*acétate argentiques*, au lieu du nitrate.

La dissolution de nitrate argentique ne doit pas, lorsqu'on y verse un excès d'ammoniaque, prendre une couleur bleuâtre, dont la manifestation annoncerait la présence de l'oxyde cuivrique. Quand on en précipite l'argent, à l'état de chlorure argentique, par le moyen de l'acide chlorhydrique, la liqueur filtrée ne doit pas, évaporée dans une capsule de porcelaine, laisser un résidu fixe, ce qui arrive surtout quand le nitrate argentique fondu a été falsifié avec du sulfate alcalin.

12. *Chlorure ammonique*, à l'état de dissolution. La dissolution du sel ammoniac est employée pour rendre les dissolutions de

quelques bases, comme la magnésie, l'oxyde manganeux, l'oxyde zincique, l'oxyde niccolique, l'oxyde cobaltique, etc., non précipitables par l'ammoniaque ou par les dissolutions des carbonates alcalins fixes, et séparer ainsi ces substances d'autres bases. On s'en sert aussi quelquefois, dans les analyses qualitatives, pour précipiter l'alumine de sa dissolution dans la potasse (p. 37), ainsi que pour précipiter le platine, l'iridium, etc.

A défaut de chlorure ammonique on peut, avec le même résultat, acidifier au moyen de l'acide chlorhydrique la dissolution qu'on se propose d'examiner, et y ajouter ensuite de l'ammoniaque.

On peut aussi, dans la plupart des cas, substituer d'autres sels ammoniques au chlorure; mais celui-ci est le moins dispendieux de tous.

Le chlorure ammonique contient quelquefois du sulfate ammonique, qu'on peut découvrir, dans la dissolution du sel, au moyen d'une dissolution de chlorure barytique. Toutefois, dans la plupart des cas, la présence du sulfate ammonique ne nuit point à l'exactitude des analyses qualitatives. Le sel ammoniac peut aussi contenir du chlorure sodique, ou du sulfate sodique et du sulfate magnésique. On reconnaît ces corps étrangers en faisant chauffer dans une cuiller de platine une petite quantité du sel, qui laisse un résidu. Si, avant la complète volatilisation, on voit apparaître un abondant résidu charbonneux, c'est une preuve que le sel contenait des matières organiques. La présence du bromure ammonique se reconnaît au moyen de l'eau de chlore et de l'éther (p. 367). Celle de métaux est facile à découvrir à l'aide du sulfhydrate ammonique ou de la dissolution de sulfide hydrique.

13. *Acide oxalique.* Au lieu de la dissolution de cet acide on peut, la plupart du temps, employer celle du *bioxalate potassique* qui se trouve dans le commerce (sel d'oseille). Il n'y a qu'un petit nombre de circonstances dans lesquelles on ait besoin de l'acide pur. Il est inutile, dans les analyses qualitatives, d'avoir de l'oxalate ammonique préparé d'avance; car on peut toujours le faire soi-même très-facilement en ajoutant un léger excès d'ammoniaque à la dissolution de l'acide oxalique. Les dissolutions des oxalates servent principalement, dans certains cas, à découvrir la chaux dans

ses sels solubles par l'eau (p. 29); mais on les emploie aussi pour précipiter plusieurs oxydes métalliques.

Le bioxalate potassique existant dans le commerce peut être falsifié par du tartre, ou contenir des substances organiques étrangères. La manière la plus facile de l'essayer consiste à en faire bouillir un peu avec un excès d'acide sulfurique concentré, qui le décompose (p. 334), en dégageant des gaz, et le dissout. Si la dissolution reste blanche, le sel est pur; si elle brunit ou noircit, et qu'après une ébullition prolongée, elle dégage une odeur sensible d'acide sulfureux, le sel contenait du tartre ou d'autres substances organiques. Le sel d'oseille est mêlé avec du bisulfate potassique, lorsque sa dissolution donne un précipité de sulfate barytique par l'addition d'une dissolution de chlorure barytique et d'un peu d'acide chlorhydrique libre. Ce sel doit, après avoir été décomposé par la chaleur, laisser du carbonate potassique, non pas d'un blanc pur, mais grisâtre et non de couleur noire.

La présence des substances organiques dans l'acide oxalique peut être découverte, par l'acide sulfurique, de la même manière que dans le bioxalate potassique. S'il contient de l'acide sulfurique, on le reconnaît en ajoutant à sa dissolution étendue une dissolution de chlorure barytique, qui produit un précipité de sulfate barytique, dont la formation n'a lieu qu'au bout de quelque temps lorsqu'il n'existe que de faibles traces d'acide sulfurique. L'acide oxalique doit, lorsqu'on le chauffe dans une cuiller ou un creuset de platine, se volatiliser complètement, en partie décomposé, en partie non décomposé, ne pas noircir avant sa volatilisation complète, et ne pas laisser de résidu fixe. Un acide oxalique qui s'humecte à l'air n'est pas pur.

14. *Phosphate sodique.* A l'état de dissolution il sert surtout pour reconnaître la magnésie (p. 34), et pour la distinguer, dans des dissolutions acides, d'avec les alcalis, comme aussi pour précipiter les terres et beaucoup d'oxydes métalliques.

Le phosphate sodique contient très-souvent du sulfate sodique, dont on reconnaît aisément la présence, en ajoutant à la dissolution étendue du sel de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique, puis une dissolution d'un sel barytique, qui fait naître un précipité de sulfate barytique. La présence du chlorure sodique s'annonce par la formation d'un précipité de chlorure argentique,

quand on ajoute à la dissolution du sel de l'acide nitrique et une dissolution de nitrate argentique. Si le phosphate sodique contient du carbonate sodique, un dégagement de gaz acide carbonique a lieu, avec effervescence, lorsque, après l'avoir humecté avec un peu d'eau, on verse un acide dessus. Quand une dissolution de carbonate sodique trouble celle du phosphate sodique, surtout à chaud, c'est une preuve que celle-ci contient des sels ayant une terre pour base. Le phosphate sodique peut contenir quelquefois de l'acide arsenique ou de l'acide arsenieux, auquel cas sa dissolution, après qu'on y a ajouté de l'acide chlorhydrique, donne, par la dissolution du sulfide hydrique, un sulfure d'arsenic dans lequel on doit rechercher le métal (p. 305).

Le phosphate sodique pur se fond, lorsqu'on le fait rougir, en un globule vitreux limpide, qui devient émaillé par le refroidissement.

Lorsque le phosphate sodique a été chauffé jusqu'au rouge obscur, sa dissolution se comporte, à certains égards, autrement que ne le fait celle du sel non calciné, principalement envers une dissolution de nitrate argentique (p. 223). Il est donc bon d'essayer ce sel par la dissolution argentique, afin de se convaincre par la formation d'un précipité jaune qu'il n'a point été rougi.

15. *Chlorure platinique*, à l'état de dissolution aqueuse concentrée. Cette dissolution ne sert qu'à trouver la potasse (p. 3) et l'ammoniaque (p. 16).

Ordinairement on prépare soi-même le réactif, en dissolvant dans l'eau régale soit de l'éponge ou des feuilles de platine, soit de petits creusets et autres instrumens en platine qui ont été mis hors de service dans le laboratoire. On évapore la dissolution presque à siccité, pour chasser la plus grande partie de l'acide libre; on dissout la masse dans une petite quantité d'eau, et on filtre la liqueur.

Quoiqu'il soit avantageux, dans beaucoup de cas, d'employer une dissolution alcoolique de chlorure platinique, mieux vaut cependant conserver la dissolution aqueuse concentrée, parce que l'autre se décompose avec le temps. Mais, au moment des expériences, on peut se servir d'alcool, au lieu d'eau, pour dissoudre la combinaison qu'on se propose d'examiner, ou pour en étendre la dissolution, surtout si cette combinaison est soluble dans l'alcool.

16° *Acide silicifluorhydrique*. Il sert pour distinguer la baryte de

la strontiane et de la chaux (p. 20, 24 et 29). Sous ce rapport, il est indispensable, et nul autre réactif ne peut le remplacer. Quelquefois on y a recours pour découvrir la potasse (p. 3).

Pour obtenir ce réactif, qu'ordinairement on prépare soi-même, on fait passer du gaz fluoride silicique dans de l'eau. Cependant, afin d'empêcher que l'orifice du tube soit bouché par l'acide silicique qui se sépare, on plonge ce tube dans du mercure, qui le dépasse de quelques millimètres, et sur lequel on verse ensuite de l'eau. On sépare l'acide silicique par la filtration, et on emploie comme réactif la liqueur filtrée.

17. *Cyanure ferroso-potassique*, à l'état de dissolution. La dissolution sert à découvrir beaucoup d'oxydes métalliques, particulièrement l'oxyde ferrique (p. 75), et l'oxyde cuivrique (p. 99). Cependant, par les motifs qui ont été développés (p. 423), il faut être circonspect dans l'usage qu'on en fait.

Le cyanure ferroso-potassique qu'on trouve dans le commerce contient quelquefois du sulfate potassique, dont la présence peut être reconnue, dans la dissolution étendue du sel, au moyen du précipité de sulfate barytique qu'y fait naître la dissolution d'un sel barytique. Les cristaux de ce sel doivent être d'un jaune citrin et solubles dans l'alcool.

18. *Cyanure ferrico-potassique*, à l'état de dissolution. La dissolution du cyanure ferrico-potassique sert surtout à rechercher l'oxyde ferreux, lorsqu'il se trouve en même temps de l'oxyde ferrique dans une dissolution (p. 77). Elle peut aussi être employée pour découvrir beaucoup d'oxydes métalliques. Cependant il faut mettre de la circonspection dans l'usage qu'on en fait, par les motifs qui ont été exposés (p. 424).

19. *Chlorure calcique*, à l'état de dissolution. Cette dissolution sert rarement, par exemple, pour précipiter l'acide phosphorique (p. 222). Dans la plupart des cas, elle peut fort bien bien être remplacée par une dissolution de chlorure barytique.

La dissolution du chlorure calcique doit ne pas donner de précipité quand on y verse de l'ammoniaque; si elle en produit un, c'est une preuve que le sel contenait des traces de phosphate calcique ou d'autres substances analogues. Lorsque la dissolution, mêlée avec l'ammoniaque, se trouble légèrement, et devient noirâtre par

le sulfhydrate ammonique, elle contient un peu de chlorure ferrique ou d'autres composés métalliques.

20. *Acétate plombique*, à l'état de dissolution. On l'emploie également, dans quelques cas, pour découvrir l'acide phosphorique (p. 223).

Il y a quelques circonstances où l'on y substitue le *nitrate plombique*.

L'acétate plombique qu'on rencontre dans le commerce peut quelquefois contenir de l'acétate calcique. Si l'on ajoute à sa dissolution une dissolution de sulfide hydrique, jusqu'à ce que tout l'oxyde plombique soit précipité, à l'état de sulfure plombique, la présence de la chaux se reconnaît dans la liqueur filtrée, en sursaturant celle-ci avec de l'ammoniaque ou avec une dissolution d'acide oxalique ou de bi-oxalate potassique, qui détermine un précipité d'oxalate calcique. Si, après avoir saturé avec de l'ammoniaque la liqueur séparée du sulfure plombique par la filtration, on y ajoute du sulfhydrate ammonique, un trouble causé par du sulfure de fer noir a lieu quand le sel contenait un sel de fer. Si la dissolution du sel devient bleuâtre après la sursaturation au moyen de l'ammoniaque, ce sel contient de l'oxyde cuivrique.

Il est rare qu'on emploie le *sous-acétate plombique* au lieu de l'acétate neutre.

21. *Sulfate ferreux*. Récemment dissous dans l'eau, il sert pour reconnaître l'or (p. 143), l'acide nitrique (p. 197) et l'acide nitreux (p. 202).

Quand la dissolution contient un peu d'oxyde ferrique, ce qui a toujours lieu, si l'on n'a pas eu soin de la mettre complètement à l'abri du contact de l'air, on se sert de l'acide cyanhydrique pour le reconnaître (p. 419). Il vaut encore mieux, à cet effet, verser dans la dissolution de sulfate ferreux un peu de dissolution de chlorure ferrique ou d'un oxysel ferrique.

Le sulfate ferreux qu'on trouve dans le commerce contient fréquemment du sulfate cuivrique, du sulfate zincique, du sulfate magnésique et autres sulfates, dont la présence n'a pas de graves inconvéniens dans la plupart des analyses qualitatives. Il n'en peut exister aucune trace dans un sel qu'on prépare soi-même, en dissolvant du fer dans de l'acide sulfurique étendu; il n'y en a pas non

plus dans celui qui se produit quand on fait réagir l'acide sulfurique étendu sur du sulfure de fer, pour obtenir le gaz sulfide hydrique.

22. *Chlorure stanneux.* La dissolution récemment préparée du chlorure stanneux, à laquelle on a ajouté assez d'acide chlorhydrique pour la rendre claire, sert à découvrir l'oxyde aurique et le chlorure aurique (p. 143), de même que pour opérer la réduction de certains oxydes métalliques faciles à réduire.

Le chlorure stanneux qui existe dans le commerce contient souvent de l'oxyde stannique, qui ne se dissout pas complètement lorsqu'on opère la dissolution du sel dans de l'acide chlorhydrique très-étendu, et qu'il faut séparer par la filtration. Une petite quantité de cet oxyde ne nuit pas dans les analyses qualitatives.

Le chlorure stanneux, traité par une petite quantité d'eau et un grand excès de sulfhydrate ammonique, doit se dissoudre complètement (p. 151). S'il reste un sulfure métallique noir non dissous, ce peut être du sulfure de fer, de plomb, etc.

Les dissolutions du sulfate ferreux et du chlorure stanneux sont très-sujettes à devenir incapables de servir, parce qu'elles ont absorbé de l'oxygène; c'est pourquoi il faut les préparer peu de temps avant de les mettre en usage.

23. *Alcool.* On s'en sert pour précipiter complètement le sulfate calcique (p. 30), pour découvrir l'acide borique (p. 239), et dans plusieurs autres intentions.

On doit avoir soin que l'alcool soit pur de tout mélange étranger. Il ne doit pas laisser de résidu quand on l'évapore.

24. *Eau distillée*, le plus important de tous les dissolvans. Comme on en a besoin dans presque toutes les analyses, il faut avoir soin qu'elle soit de la plus grande pureté. Une quantité de quelques grammes qu'on évapore dans un creuset de platine propre doit ne laisser aucun résidu. Elle ne doit pas rougir le papier de tournesol, ni se troubler par l'addition du nitrate argentique. Quelquefois elle contient des traces de sulfate calcique, auquel cas elle se trouble, au bout de quelque temps, lorsqu'on y verse soit une dissolution de chlorure barytique, soit une dissolution d'acide oxalique, avec addition d'ammoniaque.

25. *Papier de réaction*, papier de tournesol, de Fernambouc et de curcuma.

Les réactifs qui viennent d'être énumérés suffisent pour la plupart des analyses qualitatives. Cependant on en emploie d'autres encore; mais ceux-ci servent principalement pour examiner de plus près l'un ou l'autre des principes constituans qui ont été isolés dans l'analyse, ou pour analyser des substances rares. Les plus importans sont ceux qui suivent :

1. Le *chlore*, à l'état de dissolution dans l'eau, sert pour découvrir le brôme dans les dissolutions de brômures métalliques et de l'acide bromhydrique (p. 367), quelquefois pour découvrir l'iode (p. 372), et pour oxyder certaines substances. L'eau de chlore se prépare en agitant ensemble du chlore gazeux et de l'eau ; on la conserve dans de petits flacons. Elle doit décolorer le papier de tournesol et la dissolution d'indigo. Si le premier de ces deux effets n'a lieu qu'autant qu'on emploie une grande quantité de réactif, c'est une preuve que celui-ci ne contient pas assez de chlore, ou qu'il s'est décomposé peu à peu.

Dans certains cas, on peut employer du *chlorure de chaux*, au lieu d'eau de chlore.

2. *Acide acétique.* On s'en sert quelquefois pour dissoudre des substances oxydées, lorsqu'on ne peut pas recourir à l'acide nitrique ni à l'acide chlorhydrique.

On l'emploie de force médiocre, ayant une pesanteur spécifique d'environ 1,04. Il doit être exempt d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique et de corps métalliques.

3. *Acide tartrique.* Sa dissolution concentrée sert à découvrir la potasse (p. 4), ainsi qu'à la distinguer de la soude (p. 8), de la lithine (p. 12), et même de l'ammoniaque (p. 16). Il ne faut pas la conserver en trop grande quantité, parce qu'elle moisit aisément.

L'acide tartrique doit se dissoudre en totalité dans l'alcool. S'il contient un sel calcique, l'alcool ne le dissout pas complètement, dans la plupart des cas, et l'acide laisse un résidu, quand, après l'avoir carbonisé sur une feuille de platine, on brûle le charbon à la flamme du chalumeau. La dissolution de l'acide tartrique, à laquelle on ajoute un sel barytique, donne un précipité de sulfate barytique lorsqu'elle contient de l'acide sulfurique. On découvre les corps métalliques qui pourraient être mêlés avec le sel, soit

avec la dissolution de sulfide hydrique, soit avec le sulfhydrate ammonique, après la saturation au moyen de l'ammoniaque.

4. *Sulfate aluminique*. On emploie sa dissolution pour découvrir la potasse (p. 4) et l'ammoniaque (p. 16). Cependant on peut presque se passer de lui. La meilleure manière de le préparer consiste à prendre l'alumine pure qu'on obtient dans les analyses qualitatives de substances qui ne contiennent pas de potasse, à verser dessus de l'acide sulfurique, et à chauffer le tout jusqu'à ce que l'acide sulfurique en excès soit presque entièrement dissipé. On dissout ensuite la masse dans une petite quantité d'eau, et on filtre la liqueur. Quand on fait trop rougir le sulfate aluminique, il perd une partie ou même la totalité de son acide sulfurique; alors il est insoluble dans l'eau.

5. *Acide nitropicrique*. Il sert à découvrir la potasse, pour laquelle il est le plus sensible de tous les réactifs (p. 3).

6. *Succinate ammonique*. On emploie quelquefois la dissolution neutre pour distinguer la baryte de la strontiane et de la chaux, à défaut d'acide silicifluorhydrique (p. 21, 25 et 29). Mais on s'en sert surtout, dans les analyses qualitatives, pour séparer de petites quantités d'oxyde manganeux et d'autres oxydes mêlés avec de l'oxyde ferrique.

Quand la liqueur séparée du succinate ferrique par la filtration contient déjà des sels d'alcalis fixes, on peut substituer le *succinate sodique* au succinate ammonique.

Le succinate ammonique ne peut être conservé qu'à l'état de dissolution, car le sel qui cristallise au sein d'une dissolution neutre est un sursel. Cependant il ne faut pas préparer une trop grande quantité de dissolution neutre, attendu qu'elle commence à moisir au bout de quelque temps. Quant au succinate sodique, c'est, au contraire, un sel neutre à l'état cristallin.

Comme on prépare soi-même les deux sels, ils ne peuvent qu'être purs, si l'acide succinique dont on se sert l'est lui-même. L'acide succinique pur se dissout complètement dans l'alcool, et se volatilise complètement aussi sur une feuille de platine, tandis que celui qui contient de l'acide tartrique laisse un résidu charbonneux abondant. On peut aussi reconnaître par les mêmes moyens si l'acide est mêlé avec des corps fixes, par exemple, avec du bisulfate ou du bio-

xalate potassique. Traité par la potasse, il ne doit pas dégager d'odeur d'ammoniaque; autrement ce serait une preuve qu'il contient un sel ammonique, par exemple, du chlorure ammonique. L'acide succinique doit être presque entièrement exempt d'huile empyreumatique, et avoir une couleur blanche. Sa dissolution, mêlée à celle d'un sel ferrique, ne doit pas empêcher la précipitation de l'oxyde ferrique, quand on ajoute un excès d'ammoniaque. Si ce cas arrive, on conclut qu'il contient de l'acide tartrique, ou d'autres substances non volatiles, d'origine organique.

Jadis on se servait quelquefois, pour séparer l'oxyde ferrique, des *benzoates alcalins*, dont l'usage convient moins cependant que celui des succinates.

7. *Sulfate mognésique*. Sa dissolution, mêlée avec assez d'une dissolution de chlorure ammonique pour que l'ammoniaque n'y fasse pas naître un précipité d'hydrate magnésique (p. 34), sert quelquefois, après l'addition d'ammoniaque, pour découvrir l'acide phosphorique, surtout dans des dissolutions qui contiennent en même temps de l'acide sulfurique (p. 222 et 225).

8. *Chromate potassique*. Sa dissolution sert pour précipiter plusieurs oxydes métalliques.

Le chromate potassique qu'on rencontre dans le commerce peut contenir du sulfate potassique. On découvre la présence de ce dernier, en ajoutant à la dissolution du sel de l'acide tartrique ou de l'acide oxalique et de l'acide chlorhydrique, et chauffant ensuite le tout, ce qui convertit l'acide chromique du chromate en oxyde chromique vert, lequel reste dissous dans les acides (p. 275); alors, si la dissolution verte contient de l'acide sulfurique, une dissolution de chlorure barytique y produit un précipité de sulfate barytique. Quand le chromate potassique contient du nitrate potassique, il fuse sur les charbons ardens.

On peut employer, dans les analyses, le chromate potassique neutre jaune. Mais ordinairement les fabriques de produits chimiques ne fournissent pas ce sel aussi pur que le bichromate potassique, qui, par cette raison, obtient la préférence.

9. *Iodure potassique*. Sa dissolution est également employée comme réactif pour plusieurs oxydes métalliques, dans les dissolutions desquels elle produit un précipité d'une couleur caracté-

ristique. Cependant j'ai déjà dit précédemment (p. 371) que l'iodure potassique n'est point un réactif certain.

L'iodure potassique peut être falsifié avec du chlorure potassique ou du chlorure sodique; on y découvre la présence des chlorures métalliques par les moyens qui ont été indiqués (p. 371). S'il contient de l'iodate potassique, on le reconnaît par la méthode décrite (p. 372). S'il renferme du carbonate alcalin, les acides mis en contact avec lui dégagent du gaz acide carbonique, et il ne se dissout pas complètement dans l'alcool.

10. *Bicarbonate potassique*, ou, à son défaut, *bicarbonate sodique*. Les dissolutions de ces sels servent principalement à distinguer la magnésie de l'alumine (p. 33 et 37), comme aussi la baryte, la strontiane et la chaux de l'oxyde manganeux, etc.

Quand le bicarbonate potassique contient du carbonate potassique, il s'humecte à l'air. S'il est pur, sa dissolution ne fait point naître à froid de précipité dans celle du sulfate magnésique.

11. *Sulfate potassique*. On se sert de sa dissolution, en place d'acide sulfurique étendu, pour distinguer la chaux de la baryte (p. 28); elle sert aussi à précipiter et reconnaître la thorine (p. 43), l'yttria (p. 45), l'oxyde céreux (p. 46) et la zircone (p. 49).

Le sulfate potassique qu'on rencontre dans le commerce contient quelquefois des substances étrangères. S'il renferme du sulfate zincique, sa dissolution donne, par le sulfhydrate ammonique, un précipité blanc, de sulfate de zinc, qui a une teinte noirâtre ou brunâtre, quand il existe en même temps des traces de sulfate ferreux ou cuivrique dans le sel. La présence du sulfate magnésique se reconnaît en ajoutant à la dissolution du sel une dissolution d'hydrate potassique, qui donne lieu à un précipité de magnésie. Si le sel contient du sulfate calcique, une dissolution de bioxalate potassique produit dans la sienne, surtout après qu'on y a ajouté un peu d'ammoniaque, de l'oxalate calcique, qui la trouble. Quand le sel contient du nitrate potassique, il fuse sur les charbons ardens. Lorsqu'il est mêlé avec du bisulfate potassique, sa dissolution rougit fortement le papier de tournesol.

12. *Sulfate calcique*. Sa dissolution est propre à faire reconnaître l'acide oxalique (p. 332) et l'acide paratartrique (p. 343), comme aussi à distinguer la chaux de la baryte et de la strontiane (p. 28).

On prépare la dissolution du sulfate calcique en mettant du sel pur et pulverisé dans un flacon avec de l'eau distillée, agitant le tout, et laissant déposer l'excès de sel. Pour en faire usage, on décante la liqueur claire, et on la remplace par de l'eau distillée, afin d'avoir toujours en réserve une dissolution saturée.

13. *Eau de chaux*. Elle peut être employée pour précipiter l'acide arsenieux (p. 301), l'acide carbonique (p. 328), et souvent aussi les dissolutions des phosphates. Elle doit bleuir fortement le papier de tournesol, et ne pas avoir perdu la plus grande partie de sa chaux par suite d'un mauvais procédé de conservation.

14. *Carbonate barytique*. Il sert pour précipiter plusieurs oxydes, et les séparer les uns des autres. Il doit être exempt de sels alcalins et autres. Pour l'essayer, on en fait bouillir une certaine quantité dans l'eau; on filtre la liqueur, et on l'évapore à siccité; elle ne doit pas laisser de résidu.

A défaut de carbonate barytique, on peut employer du *carbonate calcique* pur. Cependant la chaux ne se sépare pas d'une liqueur aussi promptement que la baryte, ce qui rend le carbonate barytique préférable au carbonate calcique.

15. *Chlorure aurique*. Sa dissolution neutre sert à reconnaître l'oxyde ferreux, l'oxyde stanneux et le chlorure stanneux, ainsi que quelques acides, qui en séparent de l'or métallique.

16. *Nitrate mercureux*. On emploie sa dissolution pour précipiter et reconnaître l'or, le platine et quelques autres métaux, comme aussi pour précipiter plusieurs acides, notamment beaucoup d'acides organiques.

Si la dissolution contient de l'oxyde mercurique, en même temps que l'oxyde mercureux, tout le mercure n'en est pas précipité à l'état de chlorure mercureux par l'addition d'un excès de dissolution de chlorure sodique, et l'on peut encore découvrir de l'oxyde mercurique dans la liqueur filtrée. Quand le sel est neutre, on obtient une poudre blanche, de chlorure mercureux, en le broyant à sec avec un excès de chlorure sodique et ajoutant ensuite de l'eau; si, au contraire, il est basique, on obtient par là une poudre verdâtre, qui est un mélange de chlorures mercureux et mercurique. Dans les deux cas, la liqueur filtrée ne contient pas de mercure dissous.

17. *Cyanure mercurique.* On peut s'en servir pour découvrir le palladium (p. 129), et, dans quelques cas, le platine (p. 125). La dissolution ne doit pas réagir à la manière des bases.

18. *Chlorure mercurique.* Sa dissolution peut principalement être employée pour reconnaître les acides phosphoreux et hypophosphoreux, ainsi que leurs sels, quand ils se trouvent mêlés avec de l'acide phosphorique ou des phosphates (p. 233 et 236.) On peut aussi s'en servir pour trouver des substances capables de réduire le chlorure mercurique en chlorure mercureux ou en mercure. Elle se comporte d'une manière très caractéristique avec le gaz hydrogène phosphoré et le gaz hydrogène arsénié.

Le chlorure mercurique doit se volatiliser en totalité, et sans laisser de résidu, quand on le chauffe. Il doit aussi être complètement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

19. *Sulfate cuivrique.* On peut quelquefois employer sa dissolution pour découvrir l'acide arsenieux (p. 294). On peut se servir pour cela de celui qui existe dans le commerce, et qui souvent contient de petites quantités de sulfate ferreux et de sulfate zincique.

20. *Chlorure ferrique, sulfate ferrique,* ou un autre sel ferrique. On y a recours surtout pour trouver l'acide acétique (p. 356) et l'acide formique (p. 357).

21. *Acide sulfureux.* Sa dissolution dans l'eau, ou aussi dans l'alcool, qui en absorbe davantage que l'eau, sert particulièrement à précipiter l'acide sélénieux et l'acide tellureux de leurs dissolutions et de celles de leurs sels (p. 187 et 193). Mais on l'emploie aussi pour réduire plusieurs métaux, et pour convertir des degrés supérieurs d'oxydation en d'autres moins élevés. Cependant il vaut mieux, au lieu d'acide sulfureux, employer la dissolution d'un sulfite alcalin, soit du sulfite ammonique, soit du sulfite sodique. Mais, à l'égard de ce dernier, il ne faut l'employer qu'à l'état solide, ou ne le faire dissoudre que peu d'instans avant l'expérience.

Lorsque la dissolution de l'acide sulfureux et des sulfites alcalins n'a pas été soigneusement mise à l'abri du contact de l'air, il s'y est presque toujours produit une quantité plus ou moins considérable d'acide sulfurique, ce qui fait que la dissolution de chlorure barytique y détermine un précipité blanc, qui est complètement insoluble dans l'acide chlorhydrique, s'il s'agit d'acide sulfureux,

et qui se dissout en partie dans cet acide, s'il est question de sulfites alcalins. La plupart du temps, la présence de l'acide sulfurique dans l'acide sulfureux n'exerce aucune influence nuisible.

Ce qu'il y a de mieux, c'est de préparer l'acide sulfureux en faisant chauffer ensemble de l'acide sulfurique concentré et du charbon grossièrement pulvérisé ; on reçoit le gaz dans de l'eau, de l'alcool, de l'ammoniaque ou une dissolution de carbonate alcalin.

22. *Acide phosphoreux*, ou la combinaison d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique qui se produit par la combustion spontanée du phosphore dans l'air humide. C'est dans beaucoup de cas un excellent moyen de réduction.

23. *Sous-silicate potassique* (liqueur des cailloux). Sa dissolution est employée pour découvrir l'acide phosphorique dans le phosphate aluminique (p. 226).

24. *Sulfocyanure potassique*. Sa dissolution sert à découvrir les plus petites traces d'oxyde ferrique (p. 425).

25. *Nitrate potassique*, à l'état solide. Il sert pour découvrir le carbone et les corps qui en contiennent, ainsi que pour oxyder beaucoup de métaux et d'autres substances. Si l'on a des corps contenant du soufre à oxyder par le nitre, il faut que celui-ci soit parfaitement exempt de sulfate potassique.

26. *Zinc*, à l'état métallique, pour précipiter plusieurs métaux de leurs dissolutions. On l'emploie ou en petites baguettes coulées, ou en feuilles. Le zinc marchand est impur ; il contient de petites quantités de fer, de cadmium, de plomb et d'autres métaux, dont cependant la présence n'est pas très-nuisible dans la plupart des analyses qualitatives. Toutefois le mieux est d'employer, quand on le peut, du zinc distillé.

27. *Fer*, à l'état métallique, pour précipiter des quantités très-petites de cuivre contenues dans des dissolutions (p. 99). On peut se servir pour cela de tôle polie, ou d'une petite lame de couteau, ou de tout autre fer pur et malléable.

28. *Cuivre*, à l'état métallique. On l'emploie, tantôt en feuilles pour reconnaître l'oxyde mercureux (p. 111) et l'oxyde mercurique (p. 118), tantôt en limaille, pour découvrir l'acide nitrique (p. 198).

29. *Or*. L'or battu sert à découvrir l'acide nitrique, l'acide ni-

treux, le chlore et l'acide chlorhydrique (p. 359). Avec l'étain, il sert quelquefois à trouver de petites quantités de mercure (p. 118).

30. *Suroxyde de manganèse*, ou, dans beaucoup de cas, à sa place, *suroxyde plombeux* ou *suroxyde plombique*, employé pour découvrir l'acide chlorhydrique et la plupart des chlorures métalliques (p. 360 et 364).

31. *Indigo*. Sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré fumant sert à découvrir l'acide nitrique (p. 198).

32. *Amidon*. On s'en sert pour découvrir l'iode et les iodures métalliques (p. 372, 373).

33. *Éther*. On l'emploie surtout, de concert avec l'eau de chaux pour découvrir le brôme (p. 367). Il sert aussi comme dissolvant et comme moyen d'opérer des précipitations.

34. *Infusion de noix de galle*. Elle peut servir dans certains cas à découvrir de petites quantités d'oxyde ferrique dans des dissolutions (p. 75). On peut aussi l'employer pour reconnaître quelques autres oxydes métalliques, notamment l'acide titanique (p. 251) et l'acide tantalique (p. 248). On l'obtient en faisant digérer à froid de la noix de galle grossièrement pulvérisée dans de l'alcool étendu d'une égale quantité d'eau.

[A ces réactifs on peut ajouter l'*antimoniate potassique*, préparé en faisant fondre de l'acide antimonique avec un excès de potasse; la dissolution de ce sel constitue, d'après Fremy, un bon réactif pour distinguer et même pour séparer la soude d'avec la potasse; elle forme dans un sel de soude en dissolution dans l'eau un précipité cristallin et insoluble d'antimoniate de soude : elle accuse facilement dans une liqueur la présence de $\frac{1}{350}$ de sel de soude.

Le précipité ne se forme qu'après quelques secondes d'agitation. E. P.]

Parmi les réactifs les plus indispensables se rangent encore ceux qu'on emploie dans les essais au chalumeau. Car, même dans les analyses qualitatives par la voie humide, on ne peut souvent pas, comme je l'ai déjà dit plus haut, se dispenser de recourir au chalumeau. Berzelius ayant fait connaître en détail, dans son Traité,

les réactifs auxquels on doit avoir recours pour exécuter ces essais; je renvoie à cet ouvrage, qui, pouvant être consulté toutes les fois qu'il s'agit d'analyses qualitatives, m'a permis d'être très-court dans la description que j'ai donnée des essais au chalumeau.

La seule chose qu'il importe ici de faire remarquer, c'est que, dans la plupart des essais au chalumeau, on n'a besoin que de trois réactifs secs. Ce sont :

1° Le *carbonate sodique* non hydraté. Il est nécessaire que ce sel soit très-pur, et surtout exempt de sulfate sodique. On l'essaie comme il a été dit (p. 479). Les expériences au chalumeau n'exigent que de très-petites quantités de soude, comme aussi de tous les autres réactifs. On peut se la procurer pure, soit en employant du bi-carbonate sodique, soit en préparant du carbonate sodique simple par une calcination légère du bi-carbonate. Une petite quantité de chlorure sodique n'exerce pas d'influence nuisible dans la plupart des cas.

On emploie la soude pour réduire les oxydes métalliques, tant lorsqu'on soumet ces derniers seuls à l'action du chalumeau, que surtout quand on agit sur leurs sels, et qu'on veut obtenir le métal des chlorures, des bromures et des iodures. Un second mode d'emploi de la soude consiste à chauffer les oxydes avec elle, pour voir si les deux corps fondront ou non ensemble, ce qui sert à distinguer les différens oxydes les uns des autres.

2. *Phosphate ammonico-sodique* (sel de phosphore). Ce sel contient ordinairement une petite quantité de chlorure sodique, qu'on l'ait préparé soit avec l'urine, soit avec le phosphate sodique et le sel ammoniac. La plupart du temps, cette circonstance ne nuit pas dans les essais au chalumeau. Cependant, lorsqu'on est obligé d'employer le sel de phosphore avec de l'oxyde cuivrique, pour trouver des chlorures, des bromures et des iodures métalliques (p. 364, 369 et 375), il a besoin d'être pur de tout mélange avec du chlorure sodique. On reconnaît la présence de ce dernier en ajoutant à la dissolution de l'acide nitrique et du nitrate argentique, ce qui donne lieu à un précipité de chlorure argentique.

Le sel de phosphore ne doit pas non plus contenir de phosphate sodique en excès. On s'en assure en le faisant fondre sur du charbon, à la flamme du chalumeau; s'il y a excès de phosphate sodi-

que, le bouton n'est pas limpide après le refroidissement, tandis que, dans le cas contraire, il est parfaitement transparent et incolore.

Le sel de phosphore dissout presque toutes les substances par la fusion; il n'en laisse indissoutes qu'un très-petit nombre, qui ont des propriétés acides. Lorsqu'on le chauffe, il perd son ammoniaque et son eau, et agit alors par l'acide phosphorique libre qu'il contient.

3. *Borax.* Le borax du commerce est pur dans la plupart des cas, et peut servir à des essais au chalumeau. Lorsqu'on l'a préparé avec le tinkal, il contient une petite quantité d'une matière organique, ce qui fait qu'après la fusion il donne un globule grisâtre ou noirâtre, qui cependant devient incolore si l'on continue le feu. Le borax à employer doit donner une dissolution aqueuse qui, après qu'on y a ajouté de l'acide nitrique, ne soit troublée ni par la dissolution de nitrate argentique, ni par celle de chlorure barytique. En fondant, il dissout toutes les substances, du moins celles qui sont oxydées, tant celles qui agissent comme bases que celles qui agissent comme acides.

Outre ces réactifs principaux, on en emploie encore quelques autres dans divers cas, et seulement pour la recherche de certaines substances; ce sont :

1. *Acide borique,* pour découvrir, au moyen de l'oxyde ferrique, la présence de l'acide phosphorique (p. 230).

2. Une dissolution de *nitrate cobaltique.* On le conserve dans un flacon bouché à l'émeri, dont le bouchon se termine dans l'intérieur du flacon par un long tube de verre effilé, à l'aide duquel on puisse tirer une goutte de la liqueur et l'employer pour des essais au chalumeau. On ne fait guère usage de ce réactif que pour la recherche de la magnésie (p. 35) et de l'alumine (p. 29); on l'emploie aussi, mais avec un résultat moins certain, pour découvrir l'oxyde zincique (p. 61) et quelques autres oxydes.

La dissolution de nitrate cobaltique doit être préparée en faisant dissoudre du cobalt pur dans de l'acide nitrique pur; de l'acide libre ne nuit pas aux essais. La plupart du temps aussi il est indifférent que la liqueur contienne de l'acide arsenique ou de l'acide arsenieux; mais elle doit surtout être pure d'alcalis fixes, et quand

on emploie de l'oxyde cobaltique qui a été précipité de sa dissolution par l'hydrate potassique, il faut le laver avec soin. La dissolution ne doit contenir non plus ni oxyde ferrique ni autres oxydes.

On peut employer, au lieu d'une dissolution de nitrate cobaltique, de l'*oxalate cobaltique* en poudre. On mêle la substance qu'on veut examiner avec un peu d'eau et d'oxalate cobaltique. Cependant il faut, dans ce cas, faire rougir la substance à la flamme du chalumeau plus long-temps que quand on opère avec du nitrate cobaltique dissous.

3. Une dissolution de *nitrate niccolique*, ou, à sa place, d'*oxalate niccolique*. On s'en sert pour distinguer la soude de la potasse (p. 6 et 8). Il est nécessaire dans ces expériences que le nickel soit exempt de tout cobalt; on l'essaie de la manière qui a été indiquée page 68.

4. *Oxyde cuivrique*. Le meilleur est celui qu'on obtient en faisant rougir le nitrate cuivrique. Il ne sert que pour découvrir le chlore (p. 23), le brôme (p. 27) et l'iode (p. 31). A cette fin, il faut que l'oxyde soit parfaitement exempt de chlore, et que le cuivre employé pour la préparation du nitrate ait été dissous dans de l'acide nitrique pur.

5. *Spath fluor pulvérisé*. Il sert pour découvrir les sulfates barytique (p. 23), strontianique (p. 27) et calcique (p. 31), car il n'y a que ceux-là qui puissent fondre avec lui en un globule incolore devenant blanc de lait par le refroidissement.

6. *Étain*. On s'en sert pour réduire des degrés inférieurs d'oxydation à d'autres moins élevés ou à l'état métallique. Le mieux est d'employer les rognures d'étain qu'on se procure en grattant une baguette d'étain avec un couteau, ou de l'étain en feuilles.

7. *Fer*. On se sert de cordes de clavecin n° 7 ou 8, pour découvrir l'acide phosphorique (p. 230).

8. *Bisulfate potassique*. Pour découvrir l'acide borique dans les borates (p. 208), le brôme (p. 369) et l'iode (p. 374).

9. *Acide silicique*. Le mieux est de l'employer à l'état de division extrême, tel qu'on l'obtient en analysant des minéraux silici-

fères. Il sert à découvrir l'acide sulfurique (p. 176), et, en général, les substances qui contiennent du soufre.

CHAPITRE II.

DES APPAREILS.

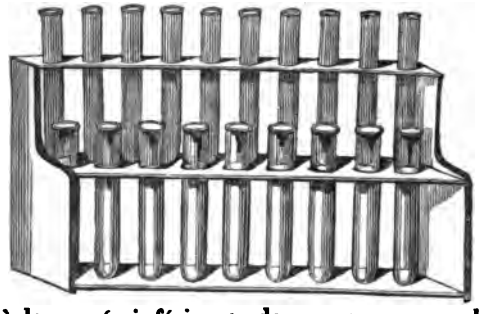
La plupart des analyses qualitatives n'exigent qu'un très-petit nombre d'appareils fort simples, qu'on peut aisément se procurer partout.

Les objets les plus indispensables dans ces recherches, par la voie humide, sont de petits verres, dans lesquels on dissout les substances qu'on veut examiner et on essaie les dissolutions par les divers réactifs. On prend quelquefois pour cela des verres peu larges et à pied, ayant la forme de ceux qui servent à boire le vin de Champagne. Ceux-là se tiennent fort bien; mais il est impossible d'y chauffer un liquide à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, ce dont la nécessité se présente dans presque toutes les analyses qualitatives. Il faut donc mieux employer pour ces analyses des verres cylindriques, qui peuvent facilement être faits avec des tubes de verre blanc. On choisit à cet effet des tubes appelés à baromètre, dont le verre ne soit pas trop épais, et on les coupe en cylindres ayant une longueur double de celle qu'on veut donner aux verres d'essai. On chauffe alors ces cylindres l'un après l'autre, dans le milieu, à la flamme d'une lampe d'émailleur, et lorsque le verre est devenu mou, on en écarte les extrémités, de manière qu'on obtient deux tubes pareils, qui sont presque soudés à l'un de leurs bouts. On fait fondre entièrement cette extrémité du tube, et on la soufle un peu, de manière qu'elle devienne hémisphérique. Le bord supérieur du verre peut encore être chauffé à la flamme de la lampe d'émailleur, et renversé un peu, afin qu'il soit facile d'épancher les liquides hors du vase. La longueur qui convient le mieux pour ces sortes de verres est celle de cinq pouces, sur un diamètre de huit lignes.

On peut très-bien chauffer dans ces verres et même y faire bouillir les dissolutions, ainsi que les précipités qui ont été produits. Mais, afin que, quand on y fait bouillir des substances insolubles avec

des liquides, ceux-ci ne bouillonnent pas trop, il est nécessaire que leur fond soit soufflé d'une manière uniforme, et que le verre n'en soit pas trop épais. Il arrive souvent, lorsque l'on fait bouillir dans ces verres des liquides au sein desquels se sont produits des précipités insolubles, que la liqueur bouillonne avec assez de force pour qu'une grande partie du liquide et des précipités soit projetée au dehors, comme par une explosion, ce qui expose même l'opérateur à être blessé. De pareils verres ne peuvent être employés que pour des expériences dans lesquelles les liquides n'ont pas besoin d'être chauffés. Il faut cependant, toutes les fois qu'on fait bouillir un liquide, donner à l'orifice du vase une direction telle que les portions qui pourraient être lancées au dehors, ne causent aucun dommage.

On a besoin, pour les analyses qualitatives, d'environ vingt verres, qu'on dispose en deux rangées, sur une étagère, comme le représente la figure suivante :



On place, à la rangée inférieure, des verres un peu plus longs et plus larges que les supérieurs.

Comme les phénomènes que les réactifs produisent dans les dissolutions des substances à examiner ne se prononcent pas toujours sur-le-champ, et ne deviennent souvent manifestes qu'au bout d'un certain laps de temps, il faut laisser un peu en repos la dissolution mêlée avec le réactif. Pour éviter alors de commettre des erreurs, on écrit sur une étiquette le nom des réactifs qui ont été ajoutés aux dissolutions dans les verres. Lorsqu'on a beaucoup d'analyses qualitatives à faire, on se procure plusieurs appareils semblables à celui qui vient d'être décrit.

Il convient d'avoir un appareil à part pour les précipitations à

l'aide du sulfide hydrique dissous dans l'eau et du sulfhydrate ammonique, parce qu'il est absolument indispensable de s'établir dans un endroit où règne un fort courant d'air, afin que les vapeurs nuisibles puissent se dissiper. Cette précaution ne doit jamais être négligée, non-seulement parce que le sulfide hydrique a une odeur fort désagréable, mais encore parce qu'il peut agir d'une manière extrêmement nuisible sur la santé. Quant aux expériences avec d'autres réactifs, elles peuvent être faites dans une chambre.

Au lieu de ces verres à réaction, on peut employer, pour faire bouillir des liquides, de petits matras, principalement ceux qui sont faits à la fabrique même. Le bouillonnement explosif y a moins lieu pendant l'ébullition. De petits matras soufflés à la lampe d'émailleur et du volume des verres à réaction sont même préférables à ces derniers pour faire bouillir des liquides.

Indépendamment des verres à essai, on a besoin encore de quelques petits entonnoirs en verre qui s'y adaptent, de filtres en papier, pour recueillir les précipités obtenus, enfin de verres ordinaires, grands et petits.

Les autres vaisseaux et instrumens nécessaires sont : une petite lampe à esprit-de-vin, en verre, avec une tête en verre; et, pour certains cas où l'on a besoin de produire des degrés de chaleur plus élevés, une lampe à esprit de vin à double courant d'air; une bande de feuille de platine; un petit creuset mince, en platine, pouvant contenir à peu près trente grammes d'eau; plusieurs petits creusets en porcelaine, de la même capacité; quelques petites capsules en porcelaine; un petit mortier en agate, avec son pilon; plusieurs petits tubes de verre; un flacon pour lavage à jet; quelques flacons tubulés pour le dégagement du gaz sulfide hydrique, du gaz acide carbonique, etc.; et, dans certains cas seulement, lorsqu'on ne peut se procurer que des quantités très-faibles de la substance à examiner, quelques verres de montre. De petites cornues et des récipiens en verre sont également nécessaires dans certains cas. La description de ces instrumens qui, d'ailleurs, sont indispensables dans toutes les opérations chimiques, se trouve dans le huitième volume de la traduction française du *Traité de chimie* de Berzelius; c'est pourquoi je crois pouvoir me dispenser de la donner ici.

J'ai déjà dit (p. 496) que les essais au chalumeau sont indispensables dans la plupart des analyses qualitatives. Les instrumens qu'ils exigent sont décrits fort en détail dans le *Traité du chalumeau* par Berzelius.

CHAPITRE III.

DES RÈGLES GÉNÉRALES A OBSERVER DANS LES ANALYSES QUALITATIVES.

Il ne sera question ici que de l'analyse qualitative des substances inorganiques solides. La marche à suivre dans celle des corps gazeux sera indiquée plus tard.

Un commençant éprouve de la difficulté à déterminer les quantités sur lesquelles il doit agir dans les analyses qualitatives. Il n'est pas à conseiller, même lorsque la substance qu'on veut examiner est abondante, d'opérer sur des quantités trop considérables, quoique alors l'opération soit singulièrement facilitée par la faculté qu'on a de prendre des parties différentes de cette substance pour déterminer les divers principes constituans, ce qui n'est point praticable quand on n'en a que peu à sa disposition. Dans tous les cas, il ne faut jamais mettre en expérience la totalité de la substance sur laquelle on veut agir, et l'on doit toujours en réserver une partie, à moins d'impossibilité absolue. Il importe de ne point négliger cette précaution, même lorsque la quantité de la substance qu'on va examiner est très-faible. Le plus convenable, pour un débutant, est d'opérer sur environ trois à quatre grammes, quand la substance qu'il veut examiner est en abondance.

Qu'on ait en son pouvoir des quantités fortes ou faibles de la substance qu'il s'agit d'examiner, il faut toujours débuter par en consacrer une très-petite portion à reconnaître si elle ne contient que des matières inorganiques, ou s'il s'y trouve aussi des matières organiques. On peut y procéder de différentes manières. La meilleure à employer, pour celui qui débute, consiste, quand la substance est à l'état de poudre, à en prendre ce qu'il est possible d'enlever à plusieurs reprises successives avec la pointe d'un couteau, ou, si elle est en morceaux, on en met à part quelques petits grains, qu'on introduit dans un tube en verre blanc, soudé à l'une de ses extré-

mités, et ayant deux pouces environ de longueur, sur un diamètre de quelques lignes. L'extrémité soudée de ce tube peut être légèrement soufflée, mais il faut qu'elle le soit fort peu, afin que le verre n'offre pas des parois trop minces en cet endroit. Le bout soudé, contenant la substance qu'on veut essayer, est alors chauffé à la flamme d'une petite lampe à esprit de vin, opération pendant laquelle le tube ne doit être tenu ni perpendiculaire, ni horizontal, mais très-légèrement incliné. Les substances organiques se colorent presque toutes fortement en noir par l'action du feu, lorsque l'air n'a point librement accès jusqu'à elles ; en même temps aussi se forment, sinon toujours, du moins dans la plupart des cas, les produits ordinaires de la distillation des substances organiques, de l'huile et de l'eau empyreumatiques. Il n'y a qu'un petit nombre de circonstances dans lesquelles ces phénomènes n'aient point lieu, malgré la présence de substances organiques. Enfin, quand celles-ci sont volatiles de leur nature, elles peuvent quelquefois se volatiliser entièrement sans produire de coloration en noir. Il en peut être ainsi, alors même que les substances organiques volatiles sont mêlées ou combinées avec des substances inorganiques fixes. Cependant la présence de ces dernières est plus fréquemment cause que les substances organiques volatiles se décomposent par la chaleur de la même manière que celles qui ne le sont pas. On en a la preuve, par exemple, quand des acides organiques, qui, à l'état de liberté, et contenant de l'eau, se volatilisent complètement et sans subir de décomposition, sont combinés avec des bases inorganiques fixes.

Lorsqu'il existe une substance organique, on peut profiter de cette expérience pour rechercher si elle contient ou non du nitrogène. Pour cela, tandis qu'on chauffe, on tient un papier de tournesol rouge et humecté à l'orifice du tube de verre, mais à une assez grande distance du point échauffé, pour qu'il ne soit pas décomposé par l'action de la chaleur. Quelque peu que la substance organique contienne de nitrogène, sa décomposition donne naissance à de l'ammoniaque, qui bleuit le papier. Si la proportion du nitrogène est considérable, un nuage se produit à l'orifice du tube de verre dès qu'on y présente une baguette de verre qu'on a trempée dans de l'acide chlorhydrique (p. 15).

Lorsqu'il n'y a point de substances organiques, on examine encore, dans cette expérience, si la substance qu'on veut essayer contient de l'eau ou d'autres matières volatiles. En effet, quand il y a de l'eau, elle se rassemble, pendant qu'on chauffe le tube, sur les points les plus froids. Au moyen d'une étroite bandelette de papier de tournesol qu'on introduit dans ce tube, de manière qu'elle soit mouillée par l'eau condensée, on peut alors s'assurer si cette dernière réagit à la manière des acides ou des alcalis. Une réaction alcaline de l'eau indique, dans certains cas, la présence de l'ammoniaque, à moins qu'une petite quantité de la substance elle-même qu'on examine, et qui est susceptible de réagir à la manière des alcalis sur le papier de tournesol, ne soit parvenue mécaniquement dans la partie supérieure du tube.

La seule action de la chaleur volatilise, outre l'eau, les sels d'ammoniaque. A la vérité, il n'y en a qu'un petit nombre, parmi ces derniers, qui ne soient point décomposés; mais alors, la plupart du temps, il se produit un sublimé blanc, qui se dépose dans la partie la moins échauffée du tube de verre, quoique, dans le plus grand nombre des cas, sa formation n'ait lieu que sous l'influence d'une chaleur supérieure à celle qui volatilise l'eau. Il est très-facile de se convaincre de la présence de l'ammoniaque dans le sublimé (p. 17).

La chaleur volatilise également des sels qui contiennent du mercure, mais parmi lesquels il n'y a que le chlorure mercurique et le chlorure mercureux qui ne se décomposent point. La plupart du temps, le mercure de ces sels se réduit, et il se dépose, à l'état métallique, dans la portion la moins échauffée du tube.

L'action de la chaleur volatilise encore des substances diverses, les unes à l'état gazeux, d'autres à l'état liquide ou solide, comme des acides volatils, du soufre et quelques sulfures métalliques, du sélénium et quelques séleniures métalliques, certains oxydes volatils, enfin le mercure et quelques autres métaux volatils.

Celui qui a l'habitude du chalumeau peut exécuter ces essais préliminaires sur de bien plus petites quantités. On se sert pour cela de petits tubes en verre, ayant seulement quelques millimètres de diamètre, qu'on soude à l'une de leurs extrémités, et dans lesquels on chauffe la substance au moyen de la flamme d'une

lampe à esprit de vin poussée par le chalumeau. On peut produire par là une température plus élevée que celle même qu'on obtient en chauffant de plus grandes quantités, dans des tubes plus évasés, à la flamme d'une lampe à esprit de vin à double courant d'air. La présence des substances organiques se reconnaît aussi aux mêmes caractères que ceux qui ont été indiqués précédemment; mais en même temps on découvre beaucoup mieux la présence de substances volatiles, spécialement de celles qui ne se volatilisent qu'à une assez haute température. Un peu plus loin je donnerai la liste des substances volatiles dont la présence peut être reconnue par leur volatilisation, dans les expériences faites à l'aide du chalumeau.

On a fréquemment recours à des essais qui demandent moins de soin, et qui consistent, à chauffer une substance sur du charbon, à la flamme du chalumeau, ou même sur une feuille de platine, à celle d'une lampe à esprit de vin, pour voir si elle est de nature organique, ou si elle contient des matières organiques. Dans beaucoup de cas, cette méthode conduit très-bien au but; mais, quand on n'a pas beaucoup d'habitude, elle est moins commode pour découvrir des quantités faibles de substances organiques.

Au reste, quand on veut essayer si une substance organique contient des principes constituans inorganiques fixes, la méthode la plus facile et la plus convenable consiste à en chauffer une petite quantité sur une feuille de platine, par le moyen de la flamme d'une lampe à esprit de vin ou d'une lampe de chalumeau, jusqu'à ce qu'elle soit entièrement carbonisée, et ensuite à brûler complètement le charbon, à l'aide d'une chaleur intense, en dirigeant la flamme, par le secours du chalumeau, sur le côté de la feuille de platine où repose la substance carbonisée. On peut aisément de cette manière découvrir, dans de grandes quantités de substances organiques, des quantités même très-faibles d'un corps inorganique qui reste à l'état de cendre. Cependant il faut quelquefois procéder avec ménagement à l'incinération du charbon, attendu qu'un nombre assez grand de substances inorganiques, qu'on a coutume de ranger parmi celles qui sont fixes, peuvent se volatiliser à une forte chaleur et au contact de l'air, comme, par exemple, les chlorures potassique, sodique, plombique, et quelques autres chlorures. Si la substance contient des oxydes métalliques facilement réduc-

tibles, il arrive souvent que la feuille de platine est fortement attaquée par le métal qui se réduit. Dans ce cas, on peut se servir de petites lames d'une espèce de mica, qui ne changent point à une forte chaleur. Certaines substances organiques, surtout nitrogénées, qui entrent en fusion à la première action de la chaleur, donnent un charbon difficile à incinérer, mais dont on parvient cependant à obtenir l'incinération, sur une feuille de platine, avec le secours du chalumeau.

Les substances inorganiques subissent fort souvent, à la vérité, des changemens essentiels par l'action de la chaleur; il peut même arriver quelquefois qu'elles noircissent, ou deviennent noirâtres, soit parce qu'elles contiennent accidentellement des matières organiques, soit en raison d'autres causes. Mais lorsque, par contre-épreuve, on chauffe de cette manière une petite quantité d'une substance organique, les phénomènes sont si manifestement différens, dans la plupart des cas, qu'il est fort rare qu'on puisse encore, après l'expérience, conserver des doutes sur la présence ou l'absence de substances organiques faisant partie essentielle de celle qu'on essaie. Cependant, si ce cas arrive, on fait fondre un peu de nitrate potassique dans un petit creuset en porcelaine, et l'on projette ensuite dans le sel fondu une petite quantité de la substance qu'il s'agit d'examiner. Toutes les matières organiques, sans presque aucune exception, produisent de cette manière une détonation; ce qui néanmoins a lieu également pour les substances inorganiques combustibles, par exemple pour le soufre, les sulfures métalliques, quelques métaux et certains corps métalloïdes à l'état d'extrême division. Quoi qu'il en soit, la propriété de noircir fortement par la chaleur et celle de détonner par le nitrate potassique ne se rencontrent guère simultanément que dans les substances organiques.

Il n'entre pas dans mon plan de montrer comment on doit s'y prendre pour déterminer la substance organique quand l'expérience qui vient d'être rapportée a constaté qu'il en existe réellement une. La chimie analytique des substances organiques n'est point non plus assez avancée pour que la détermination de toutes ces matières puisse être traitée, dans un manuel d'analyse chimimique, d'une manière aussi complète que celle des substances in-

organiques ; mais lorsque la combinaison qu'on examine contient des matières inorganiques avec des substances organiques, et que surtout les premières sont fixes, on peut les déterminer malgré la présence des dernières.

La présence de substances organiques, surtout de celles qui, à l'état de pureté, ne peuvent point être volatilisées par la chaleur sans éprouver une décomposition, modifie diversement la manière dont un grand nombre de substances inorganiques se comportent avec les réactifs. J'ai fait voir, dans la première partie, à l'occasion de la plupart des oxydes inorganiques, quels sont les changemens que la présence des substances organiques apporte aux phénomènes qu'ils produisent par leur contact avec les réactifs. Ici, j'appelle seulement l'attention sur un point : c'est que la présence de matières organiques empêche beaucoup d'oxydes d'être précipités par les alcalis de leurs dissolutions, qui, sans cette circonstance, les précipiteraient complètement. Quand bien même, ce qui arrive pour un grand nombre d'oxydes, la présence de substances organiques n'empêche pas de les reconnaître et de les précipiter par les réactifs, elle n'en est pas moins fort incommode, sous un autre rapport, dans les analyses qualitatives. Beaucoup de substances organiques, comme, par exemple, le sucre, la gomme et autres, opposent effectivement un grand obstacle à la filtration des liqueurs et à la séparation des précipités qui ont été produits par les réactifs. Ainsi fort souvent il n'est pas possible, en présence de ces substances, de recueillir sur un filtre les sulfures métalliques que le gaz sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique ont fait naître dans des dissolutions d'oxydes métalliques. Fréquemment ces substances restent très-long-temps en suspension, sans gagner le fond. La même chose arrive aux précipités de sulfate barytique, de sulfate plombique et autres analogues. Il y a même des acides organiques non volatils, comme l'acide tartrique, qui peuvent rendre difficile la réunion sur un filtre de sulfures métalliques récemment précipités, bien qu'ils n'y mettent pas obstacle à beaucoup près autant que le sucre, la gomme et autres substances organiques.

Le mieux est donc, dans la plupart des cas, lorsqu'il s'agit de trouver les principes constituans d'une substance inorganique qui

est mêlée ou combinée avec des matières organiques, de détruire ces dernières. Dans la plupart des cas, il n'y a pas pour cela de moyen plus facile que la combustion. La meilleure manière d'y procéder consiste à chauffer une faible quantité de la substance dans un petit creuset en platine, au moyen de la flamme d'une lampe à esprit de vin à double courant d'air. On dispose le creuset obliquement, et l'on met le couvercle dessus, de manière qu'il ne couvre qu'à peu près les trois quarts de l'ouverture. Pendant que la substance rougit, on favorise l'accès de l'air atmosphérique, en plaçant une mince languette de tôle non étamée dans la partie découverte du creuset, et en remuant de temps en temps la substance rougie avec un fil de platine.

Cependant si la substance qu'on examine contient des oxydes métalliques qui soient faciles à réduire par le charbon, la combustion des matières organiques ne doit point avoir lieu dans un creuset de platine, qui s'en trouverait totalement gâté. Il faut alors faire l'opération dans un creuset de porcelaine ; ce qui entraîne souvent des difficultés, parce qu'on ne peut point donner à un pareil vase, sur une lampe à esprit de vin, le degré de chaleur qui est nécessaire pour la combustion de la substance organique.

Si l'on traites de grandes quantités, on peut souvent employer un creuset de Hesse, pour exécuter la combustion au feu de charbon. Lorsqu'il y a des oxydes métalliques faciles à réduire, on oxyde fréquemment la substance organique par la digestion avec de l'acide nitrique ou de l'eau régale, ce qui néanmoins donne parfois naissance à d'autres matières, dont la présence n'est pas moins désagréable dans les analyses chimiques. Cet effet ne survient pas quand on oxyde la substance organique par la fusion avec du nitrate potassique, qui mérite souvent la préférence sur la digestion dans l'acide nitrique ou l'eau régale : seulement il faut alors agir avec circonspection, et ne pas faire détoner de trop grandes quantités à la fois de nitrate potassique. Le mieux est de mêler la substance qu'on veut oxyder avec du nitre en poudre, de fondre des petites quantités de mélange dans un petit creuset de porcelaine, sur la lampe à esprit de vin, et de n'en ajouter que quand tout est complètement oxydé. Il va sans dire que, dans l'examen ultérieur de la substance qui a été traitée ainsi, on doit avoir égard à ce qu'on

y a introduit de la potasse, de l'acide carbonique et plus ou moins d'acides nitrique et nitreux.

CHAPITRE IV.

DE LA MARCHE A SUIVRE DANS LES ESSAIS AU CHALUMEAU.

Dans les analyses qualitatives, surtout de substances assez composées, on ne peut se passer du secours du chalumeau, attendu que certains corps, en particulier divers oxydes métalliques, se reconnaissent plus facilement et plus sûrement de cette manière que par la voie humide, notamment lorsqu'on n'en possède que de faibles quantités. Cependant il n'est point à conseiller, surtout aux débutans, de se borner à l'emploi du chalumeau seul pour l'examen qualitatif d'une substance, spécialement quand celle-ci renferme de nombreux principes constituans. A la vérité, on réussit plus facilement quand on traite des corps moins composés; mais il n'en est pas moins possible que celui qui n'a recours qu'au chalumeau laisse échapper quelques principes constituans, même essentiels, parce que beaucoup de substances ne donnent pas lieu à des phénomènes bien sensibles lorsqu'on les traite par la voie sèche à la flamme du chalumeau, tandis qu'il y en a qui produisent des réactions assez fortes pour empêcher souvent de remarquer celles des autres.

Cependant celui qui possède assez d'habitude commence par soumettre au chalumeau, sinon toutes les substances, du moins la plupart d'entre elles, et pour ne pas courir le risque de rien omettre, il procède ensuite à l'analyse par la voie humide. Quelquefois cependant on se contente de l'essai au chalumeau, surtout lorsqu'on n'a d'autre but que de constater la présence de substances susceptibles d'être découvertes par ce moyen. C'est ce qui arrive fréquemment dans les analyses qui n'ont qu'un but technique. Voilà pourquoi je crois devoir tracer la marche à suivre pour découvrir, à l'aide du chalumeau, la présence de parties constituantes qu'il est possible de reconnaître sûrement par-là.

Je supposerai le lecteur au courant de la construction du chalumeau, de sa forme et des parties qui entrent dans sa composition,

des instrumens dont on fait usage dans les essais pour lesquels on y a recours, et des précautions qu'on doit prendre, soit dans l'insufflation, soit pendant tout le cours des expériences. Tous ces points ont été développés d'une manière complète dans le *Traité du chalumeau*, par Berzelius, ouvrage auquel je dois par conséquent renvoyer pour ce qui les concerne.

Les premiers essais auxquels on doit se livrer ne sont faits que sur des quantités très-petites de la substance soumise à l'examen ; c'est seulement après ces essais qu'on dissout les substances dans les flux.

Voici la marche qu'on doit suivre lorsqu'on se propose de découvrir, à l'aide du chalumeau seul, les parties constituantes d'une substance inconnue.

I. On chauffe la substance dans un petit matras de verre, ou dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités. On n'emploie d'abord que la flamme d'une petite lampe à esprit de vin, pour accomplir cette opération dont le but est, comme je l'ai dit page 503, de faire reconnaître si la substance contient des *principes volatils*, ou si, parmi les matières qui entrent dans sa composition, il s'en trouve quelques-unes de celles qu'on appelle *organiques*. Plus tard, on augmente la chaleur, en soufflant la flamme de l'esprit de vin avec le chalumeau. Les substances qui, dans cet essai, peuvent être volatilisées, sans subir de décomposition, ou après avoir été décomposées, sont principalement les suivantes.

Eau. Elle peut être contenue dans la substance qu'on examine, soit à titre de partie constituante essentielle, soit seulement comme eau de décrépitation. Quand on a un peu d'habitude, il est facile de juger, d'après la quantité d'eau qui se dépose dans la partie froide du tube de verre, si elle fait partie essentielle de la substance, ou si l'on ne doit voir en elle que de l'eau hygroscopique. On examine encore si le liquide ainsi obtenu se comporte comme de l'eau pure envers le papier de tournesol, ou s'il réagit à la manière soit des acides, soit des alcalis. S'il exerce une réaction alcaline, celle-ci ne peut provenir que de l'ammoniaque, dont on reconnaît la présence aux nuages blancs qui apparaissent sur le liquide quand on en approche une baguette de verre qui a été trempée dans l'acide chlorhydrique.

Acides volatils gazeux ou liquides. Les sursels des acides qui, à l'état de pureté ou à l'état aqueux, sont volatils, perdent, quand on les chauffe dans un petit matras de verre, au chalumeau, par le moyen de la flamme de la lampe à esprit de vin, leur excès d'acide, qui alors rougit avec force un papier de tournesol humide préalablement introduit dans le col du matras. Parmi les sels neutres de ces acides volatils, il n'y en a que quelques-uns qui se décomposent lorsqu'on les chauffe dans le petit matras de verre. Tel est surtout le cas d'un grand nombre de *nitrates* neutres, qui remplissent alors le matras d'une vapeur rutilante d'acide nitreux. Cependant il est plus sûr de traiter les nitrates par le bi-sulfate potassique, de la manière qui sera indiquée plus loin, parce que, lorsqu'on agit ainsi sur eux, tous donnent la réaction dont il vient d'être parlé. Les acides des *hyposulfates* et des *hyposulfites* se décomposent aussi, quand on chauffe ces sels dans le petit matras de verre, et on peut les reconnaître à l'acide sulfureux qui se dégage (p. 176). Il y a également un petit nombre de circonstances dans lesquelles de l'acide fluorhydrique peut être expulsé des *combinaisons du fluor* par la seule influence de la chaleur ; c'est lorsque la combinaison contient en même temps un peu d'eau (p. 380).

Soufre et quelques *sulfures métalliques.* Du soufre peut se sublimer de la substance qu'on examine, lorsqu'il s'en trouve à l'état de simple mélange avec cette dernière, ou quand celle-ci contient des sulfures métalliques susceptibles d'abandonner une partie de leur soufre lorsqu'on les chauffe à l'abri du contact de l'air. Dans ces cas, le soufre se sublime sous la forme de gouttes, qui, tant qu'elles sont chaudes, ont une couleur rouge-brune, mais qui prennent, en se refroidissant, la teinte jaune que chacun connaît au soufre. Les sulfures métalliques qui, traités de cette manière, se réduisent, par la perte d'une partie de leur soufre, à un degré moins élevé de sulfuration, ont été énumérés page 412. Mais il en est encore plusieurs autres qui peuvent perdre une certaine quantité de leur soufre, laquelle se dépose dans la portion la plus froide du tube de verre, parce qu'en les chauffant dans ce dernier, on ne saurait les garantir absolument du contact de l'air, et que l'oxygène atmosphérique expulse une petite quantité du soufre qu'ils contiennent. Le nombre des sulfures métalliques qui se su-

bliment sans subir aucune décomposition est fort peu considérable; cette série ne comprend que le *sulfure de mercure*, qui acquiert une couleur rouge quand on le broie, et les *sulfures d'arsenic*, dont une personne inexpérimentée pourrait aisément prendre quelques-uns pour du soufre pur; cependant on y reconnaît la présence de l'arsenic, à l'aide des moyens qui ont été indiqués page 304.

Sélénium et quelques *séléniures métalliques*. Du sélénium peut se sublimer dans les mêmes circonstances que le soufre, soit parce qu'il y en a de mélangé avec la substance, soit parce que celle-ci renferme des séléniures métalliques qui contiennent beaucoup de sélénium. Il se rassemble, en petite quantité, sous la forme d'un sublimé rougeâtre; en quantité plus considérable, sous celle d'un sublimé noir, qui, par la trituration, donne une poudre d'un rouge foncé, et qu'on peut reconnaître aux caractères indiqués page 429. Parmi les séléniures métalliques, ceux de *mercure* et d'*arsenic* sont volatilisables; cependant le dernier se décompose un peu dans le cours de l'opération.

Métaux volatils. Ce sont principalement l'*arsenic*, le *mercure*, le *cadmium* et le *tellure*, qui tous ont l'éclat métallique et une couleur noire ou grise.

L'*arsenic* se sublime, tant lorsqu'il fait partie essentielle de la substance qu'on examine, que quand celle-ci se compose de quelques arséniures métalliques contenant une grande quantité d'arsenic, et susceptibles de se convertir par l'action de la chaleur en arséniures d'un degré moins élevé, ou dans lesquels l'arsenic n'est enchaîné que par de faibles affinités. Parmi les premiers se rangent ceux des alliages de l'arsenic avec le nickel (nickel arsenical), le cobalt (cobalt gris), le fer, etc., qui contiennent la plus forte proportion d'arsenic; parmi les autres, on compte les alliages d'arsenic avec l'antimoine. Quelques arsénites donnent aussi de l'arsenic métallique quand on les chauffe à l'abri du contact de l'air. Il est très-facile de reconnaître d'une manière certaine les quantités même les plus faibles d'arsenic métallique sublimé.

Le *mercure* se sublime de la plupart de ses combinaisons, et il est plus aisé de le reconnaître qu'aucun autre métal. Si la quantité en est peu considérable, il ne se forme souvent qu'un sublimé gris,

mais dans lequel on fait apparaître des globules mercuriels bien sensibles en y touchant avec une baguette de verre ou de bois.

Le *cadmium* peut être sublimé de quelques-uns de ses alliages, et alors on le reconnaît à plusieurs de ses propriétés, surtout à ce qu'il se convertit en oxyde cadmique brun-jaune quand on le chauffe à l'air (p. 457).

Le *tellure* est plus difficile à volatiliser : chauffé dans un petit matras en verre, il ne se sublime qu'à une forte chaleur poussée jusqu'au rouge obscur, et il se dépose dans les parties les moins chaudes du vase, sous la forme de gouttelettes métalliques, qui ressemblent à celles du mercure, mais qui sont solides.

Oxydes et acides solides volatils. De ce nombre sont : l'*oxyde antimonique*, qui commence par fondre en un liquide jaune, avant de se sublimer sous la forme d'aiguilles cristallines brillantes; l'*acide tellureux*, qui se comporte à peu près de même que le précédent, qui cependant est bien plus difficile que lui à volatiliser, et qui ne donne pas de sublimé cristallin (p. 191) ; l'*acide arsenieux*, qui se sublime très-aisément ; l'*acide arsénique*, qui, à une forte chaleur, se convertit en acide arsenieux et en oxygène, et donne ensuite le même sublimé que l'acide arsenieux; l'*acide osmique*, qui, lorsqu'on le chauffe, se sublime sous la forme de gouttes blanches, en dégageant une odeur forte et piquante (p. 283).

Oxysels et sels haloïdes volatils. A la première catégorie appartiennent principalement la plupart des *sels ammoniques*, qui, tantôt se volatilisent d'une manière complète, et tantôt, lorsque leur acide est fixe, ne se volatilisent qu'en partie (p. 17). On peut assez aisément reconnaître les sels ammoniques et les distinguer d'autres sels, en les mêlant avec de la soude, ajoutant de l'eau au mélange, pour le réduire en pâte, et faisant chauffer légèrement celle-ci sur une feuille de platine; une vive odeur ammoniacale se dégage ainsi.

Parmi les sels haloïdes on distingue particulièrement : le *chlorure mercurique*, qui, à une très-faible chaleur, commence par fondre, et ensuite se sublime ; le *chlorure mercureux*, qui se sublime, sans entrer d'abord en fusion, et dont le sublimé a une teinte jaunâtre tant qu'il est chaud, mais possède une couleur blanche après le refroidissement complet. Les deux chlorures de mercure, comme en

général toutes les combinaisons de ce métal, donnent un sublimé de globules mercuriels, lorsqu'on les mêle avec de la soude, et qu'on les chauffe ensuite dans un petit matras de verre. Les combinaisons du *brôme* et de l'*iode* avec le mercure se comportent à peu près de même que celles du chlore; il y a seulement cette différence que l'iodure mercurique, dont la couleur est rouge, donne un sublimé jaune, qui cependant rougit quand on le frotte.

Quoique l'on ne puisse pas découvrir de principes volatils dans une substance qu'on se propose d'analyser, il n'en est pas moins nécessaire fréquemment de la chauffer dans un petit matras de verre, à la flamme d'une lampe à esprit de vin, lorsqu'elle décrépite avec force, parce que la décrépitation pourrait troubler les opérations ultérieures auxquelles on devra soumettre cette substance. Ce sont surtout les sels anhydres qui décrépitent avec force, comme aussi beaucoup de minéraux qu'on rencontre dans la nature, entre autre certains sulfures métalliques et leurs combinaisons.

Dans quelques cas, après avoir ainsi chauffé cette substance, on la traite par divers réactifs, sans la retirer du petit matras de verre. C'est ce qui arrive, comme on peut en juger d'après les détails donnés précédemment, lorsqu'on soupçonne qu'elle contient une combinaison de mercure. On la mêle alors avec un excès de soude bien sèche, on la chauffe d'abord à la seule flamme de la lampe à esprit de vin, et ensuite on augmente la chaleur en soufflant avec le chalumeau dans la flamme. Si la substance contient une combinaison de mercure, on voit alors se produire un enduit gris de mercure sublimé. Il arrive quelquefois que cet enduit ne peut pas être reconnu sur-le-champ pour du mercure métallique; on est alors obligé d'en réunir un peu les parcelles avec une baguette de verre ou de bois, ce qui fait apparaître des globules mercuriels. Lorsque la combinaison contenait de l'eau, ou quand on n'a pas employé de la soude très-sèche, en même temps que le mercure, il se volatilise aussi de l'eau, qui se condense sous la forme de gouttelettes, dans la partie la moins chaude du col du matras, et qui coule ensuite sous celles de larges gouttes chaudes, pouvant souvent causer la rupture du vase. Il est donc à propos de chauffer la soude dans un petit creuset, immédiatement avant l'expérience, afin de la purger d'eau; on doit également tenir le matras aussi

horizontalement que possible. Si la substance qu'on analyse consiste en une combinaison mercurielle très-volatile, comme par exemple en une combinaison de mercure avec du chlore ou du brôme, il peut arriver, surtout quand on conduit mal la chaleur, que la plus grande partie ou la presque totalité de cette substance se volatilise avant que la soude ait eu le temps d'exercer sur elle son action décomposante, de sorte qu'on n'obtient que peu ou presque point de mercure sublimé. Dans ce cas, il vaut mieux employer une soude qui ne soit pas tout-à-fait exempte d'eau, et ne pas chauffer le mélange avec lenteur dans le petit matras, mais, s'il est possible, lui appliquer subitement une forte chaleur; cependant, même alors, il y a toujours une portion de la combinaison qui se sublime sans avoir été décomposée. On ne peut obvier à cet inconvénient qu'en humectant avec de l'eau le mélange contenu dans le petit matras, et le laissant reposer quelques instans avant de le chauffer; mais, en agissant ainsi, il est difficile d'éviter que le matras se brise pendant qu'on le chauffe.

Le seul réactif, autre que la soude, qu'on emploie encore dans ces expériences, est le bicarbonate potassique. On s'en sert pour reconnaître les acides contenus dans des sels, quand ils ont été séparés de leurs bases, par la fusion de ces derniers avec lui. On y a recours surtout afin de constater la présence de l'acide nitrique dans tous les *nitrates*. Ceux-ci ayant été mêlés avec du bicarbonate potassique, on introduit le mélange dans un petit matras de verre, et on le chauffe à la flamme d'une lampe à esprit de vin, sans le secours du chalumeau, ce qui donne lieu à un dégagement d'une épaisse vapeur rutilante d'acide nitreux. Le même moyen est employé pour chasser des *combinaisons du fluor* l'acide fluorhydrique, qu'on reconnaît à ce qu'il attaque et dépolit le col du matras. Les *combinaisons d'iode*, chauffées de même avec du bicarbonate potassique, donnent des vapeurs violettes d'iode, et un sublimé noir d'iode se dépose dans la portion la moins chaude du col, en même temps que de l'acide sulfureux se dégage. Les *combinaisons du brôme*, traitées de la même manière, exhalent également du brôme gazeux, mais presque toujours en si petite quantité, que ce n'est point là un moyen certain pour reconnaître la présence du brôme dans des combinaisons.

Lorsqu'il s'agit de découvrir au chalumeau la présence de l'*acide sulfurique* dans des sulfates ayant un oxyde métallique pour base, on commence par dépouiller le sel de l'eau qu'il peut contenir, on le mêle avec du charbon pulvérisé, on introduit le mélange dans un petit matras de verre, et on le chauffe à la flamme du chalumeau, ce qui donne lieu au dégagement d'une forte odeur d'acide sulfureux (p. 173).

II. Après que la substance qu'on examine a été traitée dans un petit matras de verre, on la fait chauffer dans un tube de verre ouvert aux deux bouts, d'abord à la seule flamme d'une lampe à esprit de vin, puis à la même flamme soufflée sur le tube avec le chalumeau, ce qui donne plus de chaleur. Le but de cette opération est de voir si, en chauffant ainsi la substance sans interdire l'accès à l'air atmosphérique, il se forme des corps volatils. En l'exécutant, on est maître d'augmenter ou de diminuer le courant d'air qui traverse le tube. Si, pendant qu'on chauffe le corps, on tient ce tube dans une situation tout-à-fait horizontale, le courant d'air se réduit à peu de chose; mais il devient d'autant plus considérable que la direction du tube s'écarte davantage du plan de l'horizon.

Les corps volatils qui se forment tandis qu'on fait rougir les substances soumises à l'analyse en permettant le libre accès de l'air atmosphérique, tantôt s'échappent sous la forme de gaz, qui peuvent être reconnus à leur odeur, tantôt se déposent, sous celle d'un sublimé, dans la partie froide du tube, et à une distance plus ou moins considérable de la substance, suivant leur plus ou moins de volatilité.

1. *Substances gazeuses, reconnaissables à leur odeur, qui se dégagent pendant le grillage.* Ici se range l'*acide sulfureux*, qui se forme quand la substance contient des *sulfures métalliques*. La moindre quantité qui se produit de cet acide est reconnaissable à son odeur, lorsqu'après avoir fait rougir la substance dans le tube de verre tenu presque horizontalement, on porte immédiatement ensuite l'extrémité supérieure du tube sous le nez, en ayant soin de le tenir aussi rapproché que possible de la perpendiculaire. Un papier de fernambouc humide qu'on introduit dans la partie supérieure du tube, est décoloré aussi par l'acide sulfureux. Presque

tous les sulfures métalliques dégagent de l'acide sulfureux quand on les traite de cette manière. Quelques-uns donnent, en outre, un sublimé de soufre; c'est ce qui arrive surtout à ceux auxquels la chaleur fait déjà perdre une portion de leur soufre dans le petit matras de verre; cependant ce phénomène dépend aussi du plus ou moins d'inclinaison qu'on donne au tube en faisant rougir la substance. Quelques sulfures métalliques fournissent d'autres sublimés encore, dont il sera parlé plus loin. Le sulfure de zinc et le sulfure de molybdène qu'on trouve dans la nature sont ceux qui donnent le plus difficilement de l'acide sulfureux par le grillage. Quand des combinaisons de sulfures et d'arséniures métalliques ont été traitées dans le petit matras de verre, et qu'elles ont perdu par-là de l'arsenic sublimé, elles peuvent encore, lorsqu'on les grille dans un tube ouvert aux deux bouts, exhaler une odeur d'acide sulfureux : c'est ce qui arrive, par exemple, à la pyrite arsénicale.

La présence du *sélénium* dans des *séléniures métalliques* peut également être reconnue à l'odeur qui se dégage pendant le grillage de ces derniers dans le tube; cependant on n'obtient point alors un sublimé de sélénium, surtout lorsque le tube n'est pas tenu fort incliné.

Quelques *arséniures métalliques* donnent une odeur d'*arsenic*, quand on les grille dans le tube. Ce phénomène n'est offert néanmoins que par ceux qui, indépendamment d'un sublimé d'acide arsenieux, en donnent un aussi d'arsenic, lorsqu'on n'incline pas trop le tube. Si, pendant qu'on grille les arséniures métalliques dans le tube, il ne se forme que de l'acide arsenieux, on n'aperçoit point l'odeur de l'arsenic.

2. *Substances qui se subliment par le grillage dans le tube.* Si le sublimé est blanc, il consiste ordinairement en oxydes, qui, tantôt existent tout formés déjà dans la substance qu'on examine, et tantôt se forment par l'oxydation des métaux. Ici se rangent surtout les suivans :

Acide arsenieux. Il se forme pendant le grillage des arséniures métalliques, et se dépose dans la partie la plus froide du tube, sous la forme d'un sublimé blanc, qui paraît cristallin quand on l'examine à la loupe. La moindre parcelle de cet acide sublimé est en-

suite traitée comme il a été dit p. 296, pour déterminer si elle contient de l'arsenic. L'acide arsenieux se produit plus facilement par le grillage de certains arséniures métalliques, que par celui de quelques autres, et sa formation exige souvent que l'on tienne pendant long-temps la substance rouge, en dirigeant sur elle la flamme du chalumeau ; tel est, par exemple, le cas du cobalt gris. Certains arséniures métalliques, peu nombreux, donnent, quand on les grille dans un tube de verre ouvert aux deux bouts, non-seulement de l'acide arsenieux, mais encore de l'arsenic métallique. Soumis au même traitement, les sulfures d'arsenic ou les corps qui en contiennent, outre de l'acide arsenieux, fournissent ordinairement encore du sulfure d'arsenic rouge, ou même du sulfure d'arsenic jaune ; ce dernier, comme la remarque en a déjà été faite, peut être pris pour du soufre par un opérateur peu exercé. De l'acide arsenieux peut être également dégagé, par le grillage dans un tube ouvert, de substances qui contiennent un grand excès, soit de cet acide, soit d'acide arsenique, ou qui sont principalement composées de ces deux acides.

Oxyde antimonique. Il se sublime quand on grille de l'antimoine, des antimoniures métalliques, du sulfure d'antimoine et des combinaisons contenant du sulfure d'antimoine, de même aussi que quand on chauffe dans un tube ouvert de l'oxyde antimonique ou des substances qui en contiennent. Le sublimé ainsi produit est blanc ; une faible chaleur suffit pour le transporter d'un lieu à un autre, caractère au moyen duquel surtout on le reconnaît (p. 156). Dans beaucoup de cas, cependant, la fumée à laquelle donne lieu le grillage, dans le tube, de substances qui contiennent de l'antimoine, n'est pas uniquement due à de l'oxyde antimonique, mais contient en même temps de l'acide antimonieux, qui n'est point volatil à la vérité, mais qui, lorsque la calcination a lieu au contact de l'air, se forme aux dépens de l'oxyde antimonique, pendant la volatilisation de ce dernier, et se dépose également dans le tube, sous la forme d'un sublimé, au-dessus de la substance mise en expérience. Un pareil sublimé, qui consiste en oxyde antimonique et en acide antimonieux, ne peut donc être volatilisé qu'en partie lorsqu'on le chauffe. Il se produit surtout par le grillage du sulfure d'antimoine, des substances contenant du sulfure d'antimoine, et de

quelques antimoniures métalliques, principalement lorsque les métaux combinés avec l'antimoine s'oxydent avec facilité. Quand les substances qui contiennent du sulfure d'antimoine renferment aussi du plomb (cas dans lequel se trouve, par exemple, le bournonite), le grillage dans un tube de verre donne un sublimé blanc, qui est en partie volatil, en partie non volatil, et qui se compose d'oxyde antimonique et d'antimonite plombique.

Acide tellureux. Ce sublimé se forme quand on grille le tellure et les tellurures métalliques, de même que quand on chauffe dans un tube ouvert l'acide tellureux et quelques-unes de ses combinaisons. L'acide tellureux qui se volatilise forme une fumée blanche, mais s'il est beaucoup moins volatil que l'oxyde antimonique, dont par conséquent on parvient sans peine à le distinguer, parce qu'on ne peut pas le faire passer d'un endroit à un autre, en le chauffant, et que la chaleur le fond en gouttelettes incolores (p. 194). Lorsque les tellurures métalliques contiennent du plomb, il se forme bien un sublimé d'acide tellureux à une certaine distance du corps sur lequel on agit; mais, plus près de ce corps, il s'en produit un autre, dû à une combinaison d'acide tellureux et d'oxyde plombique, qui ne fond pas en gouttelettes, et qu'on pourrait, par conséquent, prendre pour de l'acide antimonieux.

Le *chlorure plombique* se volatilise à peu près de même que l'acide tellureux, au contact de l'air, et, comme ce dernier aussi, il se résout en gouttes lorsqu'on le chauffe.

Oxyde bismuthique. Il se forme pendant l'oxydation dans le tube du sulfure de bismuth et des alliages du bismuth avec d'autres métaux; mais on n'en obtient presque pas par oxydation du bismuth même. Le sublimé, quand on le chauffe, fond en gouttes, qui ne sont point incolores, mais brunes et jaunâtres, caractère à l'aide duquel on le distingue du sublimé d'acide tellureux. Une substance qui contient du bismuth s'entoure aussi, quand on la fait rougir dans le tube, d'oxyde bismuthique fondu, ayant une couleur jaune foncée, qui devient plus claire par le refroidissement. Ce phénomène fait aisément distinguer le bismuth de plusieurs autres métaux; mais il est plus difficile de le distinguer par-là du *plomb*, dont les combinaisons, traitées de la même manière dans un tube ouvert, s'enveloppent également d'un oxyde fondu jaune,

dont cependant la couleur, après le refroidissement, est plus pâle encore que celle de l'oxyde bismuthique fondu. Au reste, une méthode qui sera décrite plus loin permet de distinguer avec facilité ces deux métaux l'un de l'autre dans leurs combinaisons.

Des métaux autres que l'arsenic, le tellure, l'antimoine et le bismuth, donnent un sublimé blanc, lorsqu'on chauffe certaines de leurs combinaisons dans le tube ouvert. Parmi ces combinaisons métalliques, on compte : le *sulfure plombique* et le *séléniure plombique*, dont on obtient des sublimés blancs, de sulfate et de sélénite plombiques, qui deviennent gris quand on les chauffe, et qui peuvent être fondus ; j'ai déjà eu plusieurs fois occasion de faire observer que les combinaisons du plomb avec des métaux ou autres substances, chauffées dans le tube, donnent des sublimés, lorsque ces métaux produisent, par l'effet de l'oxydation, des acides ou des oxydes métalliques volatils ; le *sulfure stannique*, qui donne une épaisse fumée blanche d'oxyde stannique, non susceptible d'être volatilisée par l'action de la chaleur ; l'*acide molybdique*, qui, chauffé dans un tube ouvert, se volatilise en partie sous la forme d'un sublimé blanc pulvérulent, en partie sous celle de cristaux brillans et faiblement jaunâtres, tandis que du sulfure de molybdène, traité de même manière, ne donne pas de sublimé, mais seulement de l'acide sulfureux.

Il ne se forme pas, par l'oxydation dans un tube ouvert, de sublimés ayant une couleur autre que la blanche ; mais des substances colorées, qu'on peut déjà sublimer en les chauffant à l'abri du contact de l'air dans le petit matras, se volatilisent plus aisément encore dans le tube ouvert. La plupart des *combinaisons du mercure* donnent un sublimé de mercure, lorsqu'on les chauffe dans ce tube ; si l'on traite ainsi le sulfure mercurique, une partie se volatilise sans avoir subi de décomposition, et une autre partie donne également du mercure métallique, qui, étant plus volatil que le sulfure, va se déposer à une plus grande distance du point sur lequel porte l'action de la chaleur. Les chlorures de mercure se subliment dans le tube ouvert sans éprouver de décomposition.

J'ai indiqué (p. 380) comment on peut reconnaître les *fluorures métalliques* en les chauffant, dans un tube ouvert, avec ou sans sel de phosphore.

III. Après avoir essayé la substance dans le petit matras et dans un tube de verre, on en prend une autre portion, qu'on chauffe seule à la flamme du chalumeau. Le but qu'on se propose en agissant ainsi est non-seulement de reconnaître si la substance est fusible, mais encore d'observer les changemens de couleur que quelques-unes subissent ou communiquent à la flamme, et enfin de constater ceux qu'elles éprouvent de la part, tant du feu d'oxydation que du feu de réduction. Suivant l'intention qui préside à cette expérience, on chauffe la substance ou sur du charbon, ou entre les serres de pinces en platine, ou sur un fil de platine.

1. Pour essayer la *fusibilité* des substances à la flamme du chalumeau, on les met sur du charbon, quand elles consistent soit en métaux, soit en oxydes métalliques faciles à réduire, ou en général lorsqu'elles contiennent des corps susceptibles d'attaquer à chaud le platine; ensuite on dirige sur elles le point le plus chaud de la flamme. Cependant si la substance est composée de principes constituans qui ne puissent pas attaquer à chaud le platine, on en prend un petit fragment, lorsqu'elle forme une masse solide, et on l'expose au point le plus chaud de la flamme, en le tenant entre les serres de pinces en platine. Ce dernier procédé est applicable surtout aux substances contenant de l'acide silicique, ou à d'autres minéraux qui sont formés à peu près des mêmes principes, mais en proportions relatives très-différentes, et que fort souvent alors on parvient surtout à distinguer les uns des autres par leurs différens degrés de fusibilité à la flamme du chalumeau. Si la substance qu'on veut essayer est sous la forme de petits grains, on en met un grain sur du charbon, et l'on dirige la flamme dessus. Quant aux substances pulvérulentes, on les pétrit avec de la salive, et on en chauffe un peu sur du charbon, à la flamme du chalumeau; mais alors, si la substance en poudre est infusible, ou peu fusible, on a souvent de la peine à empêcher qu'elle soit entraînée par le courant d'air que l'on établit en soufflant.

La plupart des *métaux* fondent à la flamme du chalumeau, et tous ensuite, si l'on excepte ceux qu'on appelle nobles, sont oxydés par la flamme extérieure. Parmi les métaux nobles, l'*or* et l'*argent* fondent au chalumeau, sans éprouver le moindre changement : le *platine*, l'*iridium*, le *palladium*, le *rhodium* et l'*osmium*

sont infusibles; cependant l'osmium se convertit, dans la flamme extérieure, en acide osmique, qui se volatilise. Parmi les autres métaux, dont les oxydes sont réductibles par la flamme intérieure, principalement avec le secours de la soude, le *molybdène*, le *tungstène*, le *nickel*, le *cobalt* et le *fer* sont infusibles. Dans le nombre de ceux qui n'ont point été nommés, il s'en trouve bien encore plusieurs qui sont infusibles, mais ceux-là ne peuvent point être obtenus à l'état métallique au moyen du chalumeau.

Les *sulfures métalliques* fondent pour la plupart quand on les traite au chalumeau, sur du charbon, et cet effet a souvent lieu lors même que les oxydes des métaux ne sont point fusibles. Mais beaucoup d'entre eux s'oxydent très-promptement dans le cours de l'opération, exhalent l'odeur de l'acide sulfureux, de même que quand on les chauffe dans un tube ouvert, et se convertissent en oxydes métalliques (p. 411).

Parmi les *oxydes métalliques* purs, la plupart sont infusibles. Cependant plusieurs passent à un plus haut degré d'oxydation dans la flamme extérieure, et à un degré moins élevé, ou même souvent à l'état métallique, dans la flamme intérieure. Les oxydes infusibles sont : la *baryte* et la *strontiane*, dont les hydrates et les carbonates sont fusibles, mais se convertissent en terres pures quand on les chauffe sur du charbon, et forment ensuite des masses infusibles; la *chaux*, qui devient très-lumineuse quand on la chauffe; la *magnésie*, l'*alumine*, la *glucine*, l'*yttria*, la *zircone*, qui devient fortement lumineuse par l'action de la chaleur; l'*acide silicique*, l'*acide tungstique*, l'*oxyde chromique*, l'*acide antimonieux*, qui cependant se réduit, dans la flamme intérieure, à l'état d'oxyde antimonique volatil; l'*acide tantalique*, l'*acide titanique*, l'*oxyde uraneux*, l'*oxyde uranique*, que la flamme du chalumeau réduit à l'état d'oxyde uraneux; l'*oxyde céreux*, que l'action de la chaleur convertit en oxyde cérique; l'*oxyde cérique*, l'*oxyde manganique*, qui abandonne une portion de son oxygène quand on le chauffe avec force; l'*oxyde zincique*, qui se réduit à la flamme intérieure, et devient par-là volatil; l'*oxyde cadmique*, que la flamme intérieure réduit et volatilise également; l'*oxyde ferrique*, qui perd une partie de son oxygène dans la flamme intérieure; l'*oxyde niccolique*, l'*oxyde cobaltique* et l'*oxyde stannique*, qui peut

être réduit dans la flamme intérieure. Les oxydes, peu nombreux, dont les noms suivent, sont au contraire, dans l'état de pureté, fusibles à la flamme du chalumeau : l'*oxyde antimonique*, qui se volatilise aisément après la fusion ; l'*oxyde bismuthique*, l'*oxyde plombique*, qui, ainsi que le précédent, se réduit à l'état métallique, et l'*oxyde cuivrique*.

La recherche de la fusibilité est une chose fort importante lorsqu'il s'agit des *combinaisons siliciques* existantes dans la nature, et d'autres *minéraux* encore : car il n'y a que ce caractère, mis en évidence au moyen du chalumeau, qui puisse faire distinguer ceux précisément dans la composition desquels il entre surtout des terres, et qui ne contiennent pas de quantités notables d'oxydes métalliques proprement dits. Pour essayer la fusibilité des minéraux, le mieux est d'en saisir un fragment entre les serres de pinces en platine, et de le faire chauffer ainsi à la flamme du chalumeau. Parmi les minéraux que l'on rencontre le plus fréquemment, les suivans sont infusibles dans cette dernière : *quartz*, *corindon*, *tourmaline* (celle qui contient de l'alumine, et même aussi celle qui contient de la soude), *spinelle*, *pléonaste*, *gahnite*, *olivine*, *cérite*, *zircon*, *cyanite*, *phénakite*, *leucite*, *talc*, *pyrophyllite*, *apatite*, *gehlénite*, *anthophyllite*, *staurotide*, *argiles réfractaires*, *hydrate aluminique*, *hydrate magnésique*, *sulfate aluminique* ; *carbonates calcique*, *magnésique* et *zincique*, *allophane*, *cymophane*, *gadolinite*, qui, lorsqu'on la chauffe, brille tout à coup comme si elle prenait feu ; *étain vitreux*, *rutile*, *fer titanique*, *tantalite*, *turquoise*, *fer oxydulé titanifère*, *fer chromaté*, *les oxydes de fer naturels*, *urane oxydulé*, *tantalite*, *yttrotantalite*, *dioptase*, *chondrodite*, *topaze*. Au nombre de ceux qui sont très peu fusibles, ou qui ne se fondent que sur les bords, on distingue surtout les suivans : *feldspath*, *albite*, *pétalite*, *labradorite*, *anorthite*, *néphéline*, *spath en table*, *pyroxène* qui contient beaucoup de magnésie, *écume de mer*, *pierre de lard*, *serpentine*, *mica* (quelques espèces, surtout celles qui existent dans le granit); *épidote*, qui se boursoufle à la première impression de la chaleur; *dichroïte*, *émeraude*, *euclase*, qui se boursoufle d'abord à la chaleur; *titanite*, *sodalite*, *schéelin calcaire*, *spath pesant*, *célestine*, *gypse*, *apatite*, *spath fluor*. Les suivans sont fusibles : les *zéolithes*, dont la plupart se boursouflent à la première action de la chaleur, le *spo-*

dumène, qui se boursoufle également ; le *mejonite*, qui écume avant de fondre ; l'*éléolite*, les *amphiboles*, dont la plupart bouillent pendant qu'elles sont fondues ; les *pyroxènes* qui ne contiennent pas d'excès de magnésie, l'*idocrase*, qui fond en se boursouflant ; le *grenat*, la *cérine*, l'*orthite*, qui fond en bouillonnant ; le *schéelin ferruginé*, le *boracite*, l'*hydro-boracite*, le *datolite*, le *botryolite*, le *cryolite*, le *mica* (plusieurs espèces, celles surtout qui contiennent de la lithine) ; les *tourmalines* qui contiennent de la potasse ; l'*axinite*, qui fond en se boursouflant ; l'*amblygonite*, le *lazulite*, l'*haüyne*, le *nosian*, l'*eudialyte* et le *pyrosmalite*.

A l'égard des *sels proprement dits* et des *sels haloïdes* solubles dans l'eau, la plupart entrent bien en fusion quand on les expose à la flamme du chalumeau, sur du charbon, mais souvent ils sont décomposés par ce dernier, sur lequel ils laissent leur base, quand celle-ci est infusible à l'état de pureté. Les sels alcalins, après avoir été fondus, sont absorbés par le charbon, ou forment des globules.

Parmi les sels insolubles, plusieurs fondent en globules, qui cristallisent par le refroidissement. Le *phosphate plombique* est celui de tous qui présente au plus haut degré ce phénomène, à l'aide duquel on peut aisément le reconnaître (p. 231).

2. *Les changemens de couleur que les substances subissent par l'action de la chaleur* tiennent, la plupart du temps, à ce que celles-ci sont décomposées et forment alors des corps autrement colorés. Cependant il est quelques substances qui, sans éprouver aucun changement dans leur composition, prennent à la chaleur une couleur différente de celle qu'elles ont à la température ordinaire ; elles perdent ensuite peu à peu la teinte qu'elles ont acquise ainsi, et, après le refroidissement complet, elles ont la même couleur qu'avant d'avoir été chauffées. C'est là un moyen certain pour reconnaître certaines substances, parmi lesquelles on distingue surtout les suivantes : l'*oxyde zincique* et l'*acide titanique*, qui sont blancs à la température ordinaire, et d'un jaune citrin à une température plus élevée, phénomène qu'on observe dans un très-grand nombre d'autres substances de couleur blanche, mais qui seulement n'est dans aucune aussi prononcé que dans ces deux-là ; le *suroxyde plombeux*, l'*oxyde mercureux*, le *chromate plombique* et quelques autres chromates, qui, à la température ordinaire, sont

rouges ou jaunes, mais ont une couleur noire à une température plus élevée, insuffisante cependant pour les décomposer. Il est beaucoup de substances dont la couleur habituelle devient plus foncée quand on les chauffe; tels sont l'*oxyde plombique* et l'*oxyde bismuthique*.

3. Les *couleurs que certaines substances communiquent à la flamme du chalumeau* peuvent souvent servir à faire reconnaître ces corps. Il a déjà été dit p. 6, p. 10 et p. 13, combien ce caractère a de valeur pour indiquer la présence d'*alcalis* dans des sels. On voit aussi la flamme du chalumeau se colorer quand on la dirige sur des substances qui contiennent de la *strontiane* (p. 27) et de la *chaux* (p. 31), de même que sur des *phosphates* imbibés d'acide sulfurique (p. 231) et sur des *borates* traités de la manière qui a été décrite p. 241. La flamme du chalumeau se colore également lorsqu'on y a recours pour chauffer certaines substances avec des réactifs.

4. Les *décompositions que quelques substances éprouvent de la part, tant de la flamme extérieure que de la flamme intérieure*, consistent principalement en ce qu'elles s'oxydent dans la première, tandis que les corps oxydés se réduisent dans la seconde. Les changemens qui sont produits par la flamme extérieure ressemblent, la plupart du temps, à ceux que les corps éprouvent quand on les chauffe dans le tube de verre ouvert à ses deux extrémités. Cependant il arrive souvent qu'on oxyde des substances dans la flamme extérieure sur du charbon, afin de pouvoir les traiter d'une manière plus efficace par les réactifs après qu'elles ont subi ce genre de décomposition. Ainsi, par exemple, on grille les *sulfures* et les *arséniures métalliques* sur du charbon, à la flamme extérieure, afin de séparer le soufre et l'arsenic, à l'état d'acides sulfureux et arsénieux, des oxydes qui sont produits, phénomène qui a lieu plus complétement pour les sulfures que pour les arséniures métalliques. La réduction que certaines substances subissent dans la flamme intérieure s'opère presque toujours mieux et plus facilement lorsqu'on mêle la substance avec de la soude, et qu'ensuite on la chauffe sur du charbon à la flamme du chalumeau. La manière dont les diverses substances se comportent dans cette expérience sera indiquée plus loin.

IV. Après qu'on a traité les substances dans le petit matras et le tube de verre ouvert aux deux bouts, après qu'on les a exposées seules à l'action de la chaleur, on les traite par les réactifs, dont les plus usités, dans les essais au chalumeau, sont la *soude*, le *sel de phosphore* et le *borax*. Cette nouvelle opération s'exécute la plupart du temps sur du charbon ; cependant elle a lieu quelquefois aussi sur un fil de platine, et dans un très-petit nombre de cas on l'accomplit sur une feuille de platine.

1. *Traitement des substances par la soude.* Quelques substances donnent un globule quand on les fond avec de la soude sur du charbon, et c'est là un phénomène qui les caractérise fort bien. D'autres ne peuvent être fondues avec de la soude dans la flamme extérieure que sur un fil de platine, et c'est là particulièrement le cas de celles qui jouent le rôle d'acide envers la soude. Beaucoup d'oxydes qu'on traite avec de la soude, par la flamme intérieure, sur du charbon, se réduisent bien plus aisément que lorsqu'on les chauffe seuls à cette même flamme intérieure, et on les reconnaît aisément par-là lorsqu'ils se convertissent de cette manière en métaux. Enfin il est plusieurs substances sur lesquelles la soude n'exerce pas la moindre action, qu'elle ne réduit pas sur le charbon, et avec lesquelles elle ne fond point non plus sur un fil de platine : ce sont principalement les terres et quelques oxydes métalliques proprement dits, en petit nombre.

a). Il n'y a que très-peu de *substances qui puissent être fondues en un globule avec de la soude sur le charbon.* La seule qui donne un globule limpide et incolore par la soude est l'*acide silicique*, pour qui cette circonstance est très-caractéristique, ainsi que j'en ai déjà fait la remarque (p. 247). Mais, outre l'acide silicique pur, les silicates qui en contiennent beaucoup peuvent aussi, sur le charbon, se fondre en un verre (p. 247), parce que le silicate sodique est susceptible de dissoudre une partie des bases que la soude a séparées des silicates primitifs. Le globule qui résulte de là n'est cependant pas toujours clair et transparent ; il est coloré par plusieurs oxydes métalliques. La fusion en un globule avec la soude est un caractère distinctif important pour les silicates qui se rencontrent dans la nature. Parmi les plus communs, les suivans fondent en un globule limpide avec la soude : *quartz, schlapath, albite, pétalite,*

spodumène, *leucite*, *labradorite*, *méjonite*, *anorthite*, *émeraude*, les *zéolites* en général et les *argiles réfractaires*. Les silicates suivans fondent bien avec la soude, mais le globule qu'ils donnent est la plupart du temps coloré par des oxydes métalliques : *dioptase*, *achmite*, *lievrite*, *helvine*, *axinite*, plusieurs espèces de *grenat*, et l'*idocrase*.

Outre l'acide silicique, l'*acide titanique* possède également d'une manière spéciale la propriété de pouvoir être fondu avec la soude sur du charbon ; mais le verre est opaque et grisâtre (p. 249). Les autres substances, ou ne sont point attaquées par la soude, et restent sur le charbon, tandis que la soude est absorbée par ce dernier, ou passent avec l'alcali dans le charbon, et sont réduites.

b.) Les *substances qu'on peut fondre avec de la soude sur un fil de platine à la flamme extérieure du chalumeau*, sont : l'*acide silicique*, l'*acide molybdique*, l'*acide tungstique*, l'*acide antimonieux*, l'*oxyde chromique*, l'*acide tellureux*, l'*acide titanique* et les *oxydes du manganèse*. Ces derniers ne se dissolvent, il est vrai, qu'en faible proportion dans la soude, mais il n'en faut non plus que la moindre parcelle pour communiquer à ce réactif une couleur verte, à l'aide de laquelle on peut aisément reconnaître le manganèse (p. 54) ; cependant la coloration s'aperçoit mieux sur la feuille que sur le fil de platine. A cette même catégorie appartiennent encore l'*oxyde cobaltique*, qui néanmoins ne se dissout non plus qu'en petite quantité, l'*oxyde plombique* et l'*oxyde cuivrique*.

c.) *Substances que la soude réduit sur le charbon à la flamme intérieure du chalumeau*. Quelques-uns de ces oxydes se réduisent ainsi en métal, qui peut être volatilisé en partie ou en totalité, quand on continue à le chauffer avec la flamme intérieure, s'oxyde de nouveau pendant la volatilisation, et produit une couche d'oxyde sur le charbon, à une plus ou moins grande distance de l'endroit où l'on chauffe la substance mêlée avec de la soude. D'autres oxydes réductibles, dont les métaux ne sont pas volatilisables, se réduisent sans qu'il se forme d'enduit semblable ; on peut ensuite obtenir le métal réduit, en pulvérisant la portion du charbon sur laquelle s'est opérée la réduction et enlevant le charbon par la lévigation ; ce métal est alors facile à reconnaître. Il arrive souvent, comme j'en ai déjà fait la remarque, que des oxydes se réduisent à l'état métallique,

sur du charbon, par l'action seule de la flamme intérieure du chalumeau; mais, même dans ce cas, la réduction s'opère d'une manière plus facile et plus sûre lorsqu'on ajoute de la soude à l'oxyde. Du reste, la plupart des oxydes réductibles ne se réduisent qu'avec le secours de la soude. Presque toutes les combinaisons des oxydes réductibles peuvent également être réduites au chalumeau, quand on les a mêlées avec de la soude : effet qui a lieu rarement par l'action de la flamme intérieure seule, même lorsque l'oxyde contenu dans la combinaison est très-facile à réduire par cette dernière toutes les fois qu'il se trouve à l'état de pureté. Les combinaisons des métaux des oxydes réductibles avec du soufre, du sélénium, du chlore, du brôme et de l'iode se réduisent aussi à l'état métallique quand on les traite avec de la soude sur du charbon, ce qui n'a pas lieu sans soude et par la seule action de la flamme du chalumeau. Cependant il est bon, dans beaucoup de cas, de griller les sulfures et séléniures métalliques sur du charbon, à la flamme extérieure, avant de les réduire par le moyen de la soude. Les arséniures métalliques surtout exigent qu'on les grille avec soin, afin que leurs métaux, débarrassés de l'arsenic et oxydés, puissent être réduits par la soude. L'emploi de la soude est surtout de nécessité absolue quand des oxydes métalliques faciles à réduire doivent être ramenés à l'état métallique dans leurs combinaisons avec des acides inorganiques. Par exemple, dans beaucoup de cas, il n'est pas possible de réduire sans soude les métaux des sulfates, phosphates, arséniates et autres sels métalliques, parce que la seule flamme intérieure, au lieu de métaux purs, donne des sulfures, des phosphures et des arséniures. C'est pourquoi l'usage de la soude ne saurait être assez recommandé à ceux qui débutent dans l'emploi du chalumeau, lorsqu'il s'agit de réduire des oxydes métalliques combinés avec d'autres substances.

Oxydes ou combinaisons d'oxydes qui peuvent être réduits, au moyen de la soude, sur du charbon, par la flamme intérieure du chalumeau, mais dont les métaux sont volatils, et déposent par cela même un enduit sur le charbon. Ici se rangent les oxydes suivans : les *oxydes de l'antimoine;* le métal réduit est cassant, il fume beaucoup quand on l'a chauffé long-temps, et donne un enduit blanc; l'*acide tellureux*, qui donne un enduit blanc, et colore en bleu la flamme

du chalumeau ; l'*oxyde zincique*, qui, sans qu'il se forme de zinc métallique, donne un enduit dont la teinte est jaunâtre tant qu'il conserve de la chaleur, mais devient blanche par le refroidissement : la pointe de flamme extérieure, dirigée sur cet enduit, n'y produit aucun changement, mais celle de la flamme intérieure le fait disparaître ; l'*oxyde cadmique*, qui, sans fournir de métal, donne un enduit brun-rouge, de la couleur duquel on ne peut bien juger qu'après le refroidissement ; l'*oxyde bismuthique*, que l'on réduit aisément en grains métalliques, qui sont cassans et se brisent en éclats sous le marteau ; si l'on continue à souffler, il se forme un enduit jaune foncé sur le charbon ; l'*oxyde plombique*, qu'il est également facile de réduire en grains métalliques, et qui, lorsque l'on continue à souffler, couvre le charbon d'un enduit jaune ayant de la ressemblance avec celui du bismuth : cependant le plomb réduit peut être distingué du bismuth par la propriété qu'ont les grains de s'aplatir sous le marteau et de n'être pas cassans.

Oxydes et combinaisons d'oxydes qui peuvent être réduits au moyen de la soude, sur du charbon, par la flamme intérieure du chalumeau, mais dont les métaux ne sont point volatils, et ne déposent par conséquent pas d'enduit sur le charbon. Ici se rangent l'*acide molybdique*, l'*acide tungstique*, les *oxydes du fer*, l'*oxyde cobaltique*, l'*oxyde nickelique*, l'*oxyde stannique*, l'*oxyde cuivrique*, l'*oxyde argentique* et les oxydes des métaux appelés nobles, qui cependant sont déjà réductibles par l'action de la chaleur seule.

Lorsque plusieurs oxydes réductibles sont contenus dans une substance qu'on veut analyser, on obtient souvent des alliages ; cependant quelquefois aussi les métaux réduits s'obtiennent isolés les uns des autres. C'est ce qui a lieu particulièrement lorsque de l'oxyde cuivrique et de l'oxyde ferrique sont contenus dans une substance.

Le traitement au moyen de la soude, sur du charbon, peut aussi faire découvrir sans nulle équivoque les moindres traces même d'*arsenic* dans des *arsénites* et des *arséniates*, qui sont réduits par-là à l'état d'arsenic métallique, dont les plus petites quantités se reconnaissent à l'odeur qu'elles exhalent (p. 289 et 295). On peut aussi, par le même procédé, découvrir le *soufre* dans des *sulfures métalliques* et des *sulfates*, et le *sélénium* dans des *séléniures métal-*

liques, des *séléniates* et des *sélénites*, non pas, il est vrai, à l'aide de la soude seule, mais en se servant d'un verre de soude et d'acide silicique (p. 411, 172, 415, 185).

d. Substances qui ne sont attaquées par la soude ni sur un fil de platine, ni sur du charbon. Ce sont principalement les suivantes : les *oxydes de l'urane* et du *cérium*, l'*acide tantalique*, la *zircone*, la *thorine*, l'*yttria*, la *glucine*, l'*alumine*, la *magnésie*, la *chaux*, la *strontiane*, la *baryte* et les *alcalis*; ces derniers sont absorbés par le charbon sur lequel on les chauffe. On peut, à l'aide de la soude, distinguer les sels alcalins des sels terreux, en les fondant sur du charbon avec ce réactif; les sels terreux restent sur le charbon, tandis que les sels alcalins sont absorbés par celui-ci.

2. *Traitement des substances par le sel de phosphore.* Le sel de phosphore se convertit, par la fusion à la flamme du chalumeau, en biphosphate sodique, qui, au moyen de son excès d'acide, dissout presque toutes les substances. Il n'y a guère que l'*acide silicique* seul qui soit insoluble, par la fusion, dans le sel de phosphore, ou qui du moins ne s'y dissolve qu'en très-petite quantité : caractère auquel, comme je l'ai dit p. 247, on peut très-bien le reconnaître dans ses combinaisons. L'*oxyde stannique* n'y est soluble non plus qu'en petite quantité, et c'est là-dessus, en partie, que repose l'emploi qu'on fait de l'étain métallique pour opérer des réductions.

C'est ordinairement sur du charbon qu'on traite les substances par le sel de phosphore ; on se sert plus rarement pour cela d'un fil de platine, et l'on fait agir sur elles tant la flamme extérieure que la flamme intérieure. Dans beaucoup de cas, les deux flammes produisent des phénomènes différens, surtout lorsqu'on soumet à l'action du chalumeau des oxydes métalliques qui peuvent être aisément convertis en des degrés supérieurs ou inférieurs d'oxydation. La flamme extérieure oxyde les substances, et fait passer les oxydes inférieurs à un degré d'oxydation plus élevé ; la flamme intérieure, au contraire, convertit les degrés supérieurs d'oxydation en degrés inférieurs, ou les réduit à l'état métallique. Lorsqu'on traite les substances avec du sel de phosphore dans la flamme intérieure, et qu'on cesse de souffler, il faut que le globule soit refroidi avec beaucoup de promptitude. La meilleure manière d'y parvenir est de diriger un courant d'air froid sur lui, au moyen du chalu-

meau. Quand le refroidissement a lieu peu à peu, il arrive souvent que la substance s'oxyde un peu de nouveau. Les réactions qui sont déterminées par le feu de réduction peuvent très-souvent être produites d'une manière plus facile que par une longue insufflation avec la flamme intérieure du chalumeau, en ajoutant au globule fondu encore chaud un très-petit morceau d'étain métallique, et chauffant ensuite le globule pendant quelques instans. Les oxydes difficiles à réduire, et qui ne peuvent point être convertis en un autre degré d'oxydation, donnent ordinairement lieu aux mêmes phénomènes dans les deux flammes.

La plupart des oxydes donnent, avec le sel de phosphore, des globules incolores quand ils se dissolvent dans ce réactif. Mais lorsqu'on en emploie une grande quantité, il arrive très-souvent que le globule est d'un blanc d'émail après le refroidissement. Cependant beaucoup d'oxydes métalliques donnent un globule coloré, même après avoir été fondus avec le sel de phosphore, qui, pour ceux-là surtout, est un réactif excellent. La couleur du globule varie fort souvent selon qu'il a été traité dans la flamme extérieure ou dans la flamme intérieure. Lorsqu'une grande quantité d'une substance semblable a été dissoute par le sel de phosphore, la couleur du globule est fréquemment si foncée qu'on a beaucoup de peine à en juger; il faut alors, avec l'une des branches des pinces, aplatir le globule tandis qu'il est encore chaud et avant qu'il se soit figé.

Il est extrêmement difficile d'imposer des dénominations exactes aux couleurs des globules teints par un oxyde métallique. Ces couleurs dépendent souvent du plus ou moins de substance qui est tenue en dissolution, et très-fréquemment aussi elles varient suivant que le globule est encore chaud ou déjà tout-à-fait refroidi. Certaines couleurs aussi paraissent différentes à la lumière artificielle de ce qu'elles sont au jour, comme il arrive, par exemple, à celles que l'oxyde cobaltique communique aux flux.

a. Couleurs des globules de sel de phosphore qui ont été traités dans la flamme extérieure du chalumeau.

Des *verres incolores* sont fournis par la *baryte*, la *strontiane*, la *chaux*, la *magnésie*, la *glucine*, l'*yttria*, la *thorine*, la *zircone*, qui toutes cependant, lorsqu'on en a mis une trop grande quantité,

donnent une teinte laiteuse au verre, après le refroidissement; par l'*alumine* et par l'*acide molybdique*, dont cependant le globule tire souvent sur le verdâtre, et n'est parfaitement incolore que quand il a été fondu sur un fil de platine et après son refroidissement; par l'*acide tungstique* et l'*acide antimonieux*, qui donnent cependant un verre tirant sur le jaunâtre; par l'*acide tellureux*, l'*acide tantalique*, l'*acide titanique*, l'*oxyde zincique*, l'*oxyde cadmique* et l'*oxyde plombique*, dont les trois derniers, quand ils ont été mis en grande quantité, donnent des globules qui sont d'un blanc laiteux après le refroidissement; enfin par l'*oxyde stannique*, qui ne se dissout qu'en petite quantité.

Des *verres verts* sont donnés par l'*oxyde chromique*, l'*oxyde uranique* et l'*oxyde cuivrique*.

Des *verres jaunes*, par l'*oxyde argentique*, par l'*oxyde bismuthique* (le verre produit par ce dernier est presque incolore après le refroidissement), et par l'*acide vanadeux*.

Des *verres rouges*, par l'*oxyde cérique*, l'*oxyde ferrique* et l'*oxyde niccolique*; mais la couleur diminue beaucoup d'intensité par le refroidissement.

Des *verres bleus*, par l'*oxyde cobaltique*.

Des *verres violets*, par l'*oxyde manganique*.

b. Couleurs des globules de sel de phosphore qui ont été traités dans la flamme intérieure du chalumeau.

Des *verres incolores* sont fournis par la *baryte*, la *strontiane*, la *chaux*, la *magnésie*, la *glucine*, l'*yttria*, la *thorine*, la *zircone*, l'*alumine*, l'*acide tantalique*, l'*oxyde zincique*, l'*oxyde cadmique*, l'*oxyde stannique* (qui tous en donnent de pareils dans la flamme extérieure), l'*oxyde cérique* et l'*oxyde manganique*.

Des *verres verts*, par l'*acide molybdique*, l'*oxyde chromique*, l'*acide vanadeux*, l'*oxyde uranique* et l'*oxyde ferrique*.

Des *verres rouges*, par l'*acide tungstique ferrifère*, l'*acide antimonieux ferrifère*, l'*acide titanique ferrifère* et l'*oxyde niccolique*; ce dernier fournit un verre dont la couleur s'affaiblit par le refroidissement.

Des *verres bruns* ou d'*un brun rouge*, par l'*oxyde cuivrique*.

Des *verres bleus*, par l'*acide tungstique* et l'*oxyde cobaltique*.

Des *verres violets*, par l'*acide titanique*.

Des *verres gris*, par l'*acide tellureux*, l'*oxyde bismutique*, l'*oxyde plombique* et l'*oxyde argentique*, tous parce que le métal a été réduit.

8. *Traitement des substances par le borax.* Presque toutes les substances sont dissoutes par la fusion avec du borax : quelques-unes cependant sont plus solubles que d'autres dans ce réactif. La meilleure manière de traiter les substances par le borax consiste à se servir d'un fil de platine, surtout si l'on veut bien juger de la couleur des verres. Du moins n'est-il pas possible, sur le charbon, d'obtenir un globule bien formé, en aussi peu de temps que quand on opère avec du sel de phosphore, parce que le borax commence par s'étaler sur le charbon, et qu'il a besoin d'une fusion prolongée pour produire un globule avec la substance qu'on essaie. Les oxydes métalliques se dissolvent bien, la plupart du temps, dans le borax, avec les mêmes couleurs que dans le sel de phosphore ; cependant il y a plusieurs exceptions, qui précisément servent à faire reconnaître certaines substances. Lorsqu'on traite les corps par le borax, la flamme extérieure et la flamme intérieure donnent lieu aux mêmes différences que quand on opère avec du sel de phosphore. Les dissolutions de quelques substances dans le borax ont la propriété de donner des verres qui sont limpides avant comme après le refroidissement, même lorsqu'ils contiennent une grande quantité de ces substances ; mais, au flamber, c'est-à-dire en dirigeant dessus la flamme extérieure du chalumeau d'une manière inégale et intermittente, ils deviennent opaques et semblables à des émaux. Ce phénomène est caractéristique pour quelques substances. Il a lieu beaucoup plus rarement pour les dissolutions de ces mêmes substances dans le sel de phosphore. La plupart des oxydes donnent des globules incolores avec le borax, comme avec le sel de phosphore.

a. Couleurs des globules de borax qui ont été traités dans la flamme extérieure du chalumeau.

Des *verres incolores* sont donnés par la *baryte*, la *strontiane*, la *chaux*, la *magnésie*, la *glucine*, l'*yttria*, la *strcone*, l'*acide tantalique*, l'*acide titanique*, l'*oxyde zincique*, l'*oxyde cadmique*, l'*oxyde argentique* (dont les dissolutions dans le borax, lorsqu'elles contiennent beaucoup d'oxyde, deviennent troubles au flamber), l'*alumine*, la *thorine*, l'*acide silicique*, l'*acide tellureux*, l'*oxyde bismutique*, l'*acide*

antimonieux, l'*acide tungstique*, l'*acide molybdique* et l'*oxyde stannique*, qui n'est soluble qu'en petite quantité dans le borax.

Des *verres verts*, par l'*oxyde chromique* et l'*oxyde cuivrique*.

Des *verres jaunes*, par l'*acide vanadeux*, l'*oxyde uranique* et l'*oxyde plombique*, dont le verre devient presque incolore en se refroidissant.

Des *verres rouges*, par l'*oxyde cérique*, dont le verre peut être rendu trouble par le flamber; l'*oxyde ferrique* et l'*oxyde niccolique*, dont les verres deviennent tous plus clairs et souvent même incolores par le refroidissement.

Des *verres bleus*, par l'*oxyde cobaltique*.

Des *verres violets*, par l'*oxyde manganique*.

b. Couleurs des globules de borax qui ont été traités dans la flamme intérieure du chalumeau.

Des *verres incolores* sont fournis par la *baryte*, la *strontiane*, la *chaux*, la *magnésie*, la *glucine*, l'*yttria*, la *zircone*, l'*acide tantalique*, l'*oxyde zincique*, l'*oxyde cadmique*, l'*alumine*, la *thorine*, l'*acide silicique*, l'*oxyde stannique* (qui tous en donnent de semblables dans la flamme extérieure), l'*oxyde cérique* et l'*oxyde manganique*.

Des *verres verts*, par l'*oxyde chromique*, l'*acide vanadeux*, l'*oxyde uranique* et l'*oxyde ferrique*.

Des *verres jaunes*, par l'*acide tungstique*.

Des *verres bruns* ou d'un *brun-rouge*, par l'*acide molybdique* et l'*oxyde cuivrique*.

Des *verres bleus*, par l'*oxyde cobaltique*.

Des *verres violets*, par l'*acide titanique*, dont le verre peut être rendu trouble par le flamber.

Des *verres gris*, par l'*acide antimonieux*, l'*acide tellureux*, l'*oxyde niccolique*, l'*oxyde bismuthique* et l'*oxyde argentique*, tous parce que le métal a été réduit.

De cet aperçu il résulte que les oxydes qui forment des verres colorés avec le sel de phosphore et avec le borax ne peuvent point être confondus les uns avec les autres ; car il n'y en a pas deux qui donnent les mêmes couleurs avec ces deux réactifs, et à la flamme tant extérieure qu'intérieure du chalumeau. Lorsqu'il existe deux ou même plusieurs de ces oxydes dans la substance dont on veut faire l'analyse, leur présence peut être reconnue la plupart du

temps en soumettant celle-ci, par le moyen des deux réactifs, le sel de phosphore et le borax, aux quatre épreuves dont il vient d'être fait mention.

4. Il n'y a qu'un petit nombre de cas dans lesquels on emploie d'autres réactifs que ceux dont il a été parlé précédemment, et ceux-là ne servent que pour aller à la recherche de certaines substances. Tels sont l'*acide borique* et le *fil de fer*, pour découvrir l'*acide phosphorique* (p. 230) ; la *dissolution de nitrate cobaltique*, pour reconnaître la *magnésie* (p. 35), l'*alumine* (p. 39), et aussi l'*oxyde zincique* (p. 61) ; l'*oxyde niccolique*, pour trouver la *potasse* (p. 6) ; l'*oxyde cuivrique*, pour découvrir les *combinaisons de chlore*, *de brôme* et d'*iode* (p. 364, p. 369, et p. 375); enfin le *spath-fluor* pulvérisé, qui est très-convenable pour faire distinguer le *sulfate barytique*, le *sulfate strontianique* et le *sulfate calcique* d'autres substances (p. 23, 27 et 31) (1).

CHAPITRE V.

MARCHE A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DE COMBINAISONS QUI SONT SOLUBLES DANS L'EAU, ET QUI NE RÉSULTENT QUE D'UNE BASE UNIE A UN ACIDE, OU D'UN MÉTAL UNI A UN CORPS NON MÉTALLIQUE, MAIS DONT LES PRINCIPES CONSTITUANS SE TROUVENT COMPRIS PARMI LES SUBSTANCES SUIVANTES.

Bases.

1. Potasse.
2. Soude.
3. Ammoniaque.
4. Baryte.
5. Strontiane
6. Chaux.
7. Magnésie.
8. Alumine.
9. Oxyde manganeux.
10. Oxyde zincique.

(1) Postérieurement à l'ouvrage de Berzelius, il en a paru un, très-recommandable, de C.-J. Plattner, dans lequel ceux surtout qui se livrent à l'exploitation des mines trouveront des indications pour déterminer les constituans métalliques des minéraux, non-seulement d'une manière qualitative, mais même, approximativement, d'une manière quantitative. Un extrait de l'ouvrage de Plattner vient d'être publié sous le titre de : *Tableau des caractères que présentent, au chalumeau, les alcalis, les terres, etc.* Paris, 1843; in-4°.

11. Oxyde cobaltique.
12. Oxyde niccolique.
13. Oxyde ferreux.
14. Oxyde ferrique.
15. Oxyde cadmique.
16. Oxyde plombique.
17. Oxyde bismuthique.
18. Oxyde cuivrique.
19. Oxyde argentique.
20. Oxyde mercureux.
21. Oxyde mercurique.
22. Oxyde aurique.
23. Oxyde stanneux.
24. Oxyde stannique.
25. Oxyde antimonique.

Acides et corps non métalliques.

1. Acide sulfurique.
2. Acide nitrique.
3. Acide phosphorique.
4. Acide arsenique.
5. Acide borique.
6. Acide carbonique.

Ou 7. Chlore. 8. Soufre. } Qui, dans la substance soumise à l'analyse, sont combinés avec un des métaux des bases énumérées précédemment.

Lorsqu'on procède à l'analyse, par la voie humide, d'une substance donnée, il faut d'abord examiner si cette substance est soluble, soit en totalité, soit en partie, ou insoluble dans l'eau. Des indications que je donnerai plus loin pour l'analyse des substances non solubles dans l'eau, il suit que celle des corps solubles dans ce réactif est beaucoup plus simple et plus facile.

On reconnaît fort aisément la solubilité ou l'insolubilité de la substance sur laquelle on doit agir, en en prenant un peu, environ un gramme, si l'on en a une certaine quantité à sa disposition. On agite cette portion, dans un verre à essai, avec de l'eau distillée, et s'il ne s'opère point par-là de dissolution, on chauffe le tout à la flamme d'une petite lampe à esprit de vin. Si la substance refuse encore de se dissoudre complètement, on filtre un peu de l'eau avec laquelle elle a été agitée, et l'on en évapore quelques gouttes avec précaution, sur une feuille de platine, à la flamme de la lampe à esprit de vin. Si l'on observe de cette manière un résidu abondant, la substance est partiellement soluble dans l'eau; s'il n'en reste pas, cette substance est totalement insoluble.

Quelquefois on obtient un léger résidu sur la feuille de platine. Dans ce cas, la substance contenait un principe constituant difficilement

lement soluble, mais non complètement insoluble dans l'eau, comme, par exemple, du sulfate calcique, ou bien cette substance est insoluble dans l'eau, mais on ne l'a pas employée parfaitement pure.

Cette dernière circonstance, la non pureté absolue des substances à examiner, est fréquemment une cause d'illusion pour ceux qui n'ont pas encore l'habitude des analyses qualitatives; car ce n'est qu'avec de l'exercice qu'on parvient à distinguer quels sont, dans une substance donnée, les principes qui y sont essentiels et ceux qui ne s'y trouvent qu'à l'état de mélange accidentel.

Celui qui veut s'exercer à des analyses qualitatives, en vue de sa propre instruction, doit d'abord choisir, pour ses essais, des substances à l'égard desquelles il sache que la composition en est simple, et ne passer qu'ensuite à celles qui sont complexes. Je me suis convaincu, par une longue expérience, que cette méthode est la meilleure. Les débutans n'auront pas de peine à se procurer des substances peu composées et dont cependant la composition leur soit inconnue.

Je vais donc indiquer, dans ce chapitre et dans les deux suivans, la marche à suivre pour découvrir les principes constituans de combinaisons qui ne sont formées que d'une base et d'un acide, ou d'un métal et d'un corps non métallique, en ayant soin d'ailleurs que ces principes n'appartiennent pas à la catégorie de ceux qui sont rares. D'ailleurs comme, ce qui vient d'être dit, il est plus facile de reconnaître la composition des substances solubles dans l'eau, nous supposerons, dans ces trois chapitres, que le corps dont on se propose de faire l'examen est susceptible de se dissoudre dans l'eau.

En jetant un coup d'œil sur le tableau de bases et d'acides que j'ai placé à la tête de ce chapitre, ceux qui ont quelques connaissances en chimie verront sans peine que toutes ces bases ne peuvent pas se présenter avec tous ces acides dans des combinaisons solubles, non plus que tous les métaux des premiers avec tous les corps non métalliques.

Les bases suivantes forment avec l'*acide sulfurique* des combinaisons insolubles, ou du moins fort peu solubles, qui, par conséquent, ne sauraient exister dans les substances dont il s'agit ici :

baryte, strontiane, chaux, oxyde plombique et même oxyde mercureux. Les combinaisons de cet acide avec l'oxyde bismuthique, l'oxyde mercurique et l'oxyde antimonique, sont décomposées par l'eau, qui précipite des sels basiques et dissout des sur-sels. On ne connaît pas de combinaisons de l'acide sulfurique avec l'oxyde aurique. Les autres bases forment avec cet acide des combinaisons qui sont solubles, du moins à l'état neutre, car quelques-unes de celles qui sont basiques peuvent être insolubles : plusieurs d'entre elles, par exemple le sulfate argentique, sans être très-solubles, le sont assez cependant pour qu'on ne puisse pas les ranger parmi les sels difficiles à dissoudre.

Presque toutes les bases mentionnées au tableau donnent, avec l'*acide nitrique*, des combinaisons solubles, au moins à l'état neutre, car quelques sous-nitrates, en petit nombre, sont insolubles ou peu solubles. Les oxydes stannique et antimonique ne se dissolvent pas dans cet acide. L'eau décompose ses combinaisons avec l'oxyde bismuthique et même avec les oxydes mercurique et mercureux. On ne connaît pas sa combinaison avec l'oxyde aurique.

Les *acides phosphorique* et *arsenique* ne forment guère de combinaisons solubles dans l'eau qu'avec les alcalis. Celles avec les terres et les oxydes métalliques sont insolubles, au moins à l'état neutre ou basique, et ne peuvent être dissoutes que par les acides libres.

Les combinaisons de l'*acide borique* avec les alcalis sont solubles; celles avec les terres et les oxydes métalliques sont, pour la plupart, très-peu solubles, sans cependant être, à proprement parler, insolubles.

L'*acide carbonique* ne forme également de combinaisons solubles qu'avec les alcalis; celles avec les terres et les oxydes métalliques sont insolubles.

Le *chlore* forme des combinaisons insolubles avec la plupart des métaux des bases inscrites au tableau. Le chlorure argentique et le chlorure mercureux sont insolubles. Le chlorure plombique est peu soluble. Les oxydes de ces trois métaux ne peuvent, par conséquent, point se trouver dissous dans l'eau en présence de l'acide chlorhydrique. Le chlorure bismuthique, le chlorure stanneux et le

chlorure antimonique sont décomposés par l'eau, et, pour redissoudre le precipité, il faut ajouter de l'acide chlorhydrique.

Le *soufre* ne forme de combinaisons solubles dans l'eau qu'avec les métaux des alcalis et des terres alcalines; plusieurs de ces dernières sont peu solubles. Les sulfures métalliques proprement dits sont insolubles.

1. *Marche de l'analyse pour trouver la base ou le métal.*

A. On rend légèrement acide une portion de la dissolution aqueuse concentrée de la substance qu'on se propose d'examiner. Le mieux pour cela est d'y ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique; on ne prend de l'acide nitrique fort étendu que quand il existe de l'oxyde argentique, de l'oxyde mercureux, ou une grande quantité d'oxyde plombique, ce qu'on peut reconnaître au précipité blanc qui se forme quand on instille quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans une partie de la liqueur. On ajoute à la dissolution assez d'eau saturée aussi fortement que possible de gaz sulfide hydrique, pour que la liqueur exhale manifestement l'odeur de ce dernier. S'il ne se produit pas de précipité, la base est une de celles comprises dans le n° 1 jusqu'au n° 13. Si, au contraire, il s'en forme un, cette base est de celles comprises depuis le n° 13 jusqu'au n° 25, et par conséquent de l'*oxyde ferrique*, de l'*oxyde cadmique*, de l'*oxyde plombique*, de l'*oxyde bismuthique*, de l'*oxyde cuivrique*, de l'*oxyde argentique*, de l'*oxyde mercureux*, de l'*oxyde mercurique*, de l'*oxyde aurique*, de l'*oxyde stanneux*, de l'*oxyde stannique*, ou de l'*oxyde antimonique*.

Si le précipité produit par la dissolution de sulfide hydrique est noir, la base est une de celles comprises depuis le n° 16 jusqu'au n° 22, par conséquent de l'*oxyde plombique*, de l'*oxyde bismuthique*, de l'*oxyde cuivrique*, de l'*oxyde argentique*, de l'*oxyde mercureux*, de l'*oxyde mercurique* ou de l'*oxyde aurique*. Pour distinguer ces oxydes les uns des autres, on fait les expériences suivantes :

On ajoute de l'ammoniaque à une petite partie de la combinaison dissoute. Si elle prend par-là une couleur bleue fon-

cée, sans que l'addition d'un excès d'ammoniaque produise un précipité fixe, la base est de l'*oxyde cuivrique*.

On étend d'eau une partie de la dissolution très-concentrée de la combinaison, après y avoir ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique. S'il se produit ainsi un trouble laiteux et un précipité blanc, qui ne se dissolve pas dans l'eau ajoutée en plus grande abondance, la base est de l'*oxyde bismuthique*.

On ajoute à une partie de la dissolution une ou quelques gouttes d'acide chlorhydrique. S'il se forme de cette manière un précipité blanc, qui ne disparaisse point par l'addition d'une grande quantité d'eau, la base est de l'*oxyde argentique* ou de l'*oxyde mercureux*. On distingue ces deux oxydes l'un de l'autre par les expériences suivantes :

A une partie de la dissolution de la combinaison on ajoute une ou tout au plus quelques gouttes d'ammoniaque. S'il en résulte un précipité d'un noir foncé, qui ne se redissolve pas dans un excès d'ammoniaque, mais qui prenne seulement par-là une couleur noire moins intense, ou si l'ammoniaque, quand la dissolution est très-acide, détermine un précipité gris, insoluble dans un excès du réactif, la base est de l'*oxyde mercureux*.

Lorsque, au contraire, une ou tout au plus quelques gouttes d'ammoniaque font naître dans la dissolution un précipité brun, qui disparaît aisément par l'addition d'une quantité un peu plus considérable d'alcali volatil, ou si l'ammoniaque ne produit pas de précipité dans la dissolution, surtout quand elle est acide, la base est de l'*oxyde argentique*.

A une partie de la dissolution on ajoute une dissolution de potasse en excès. Si l'on voit paraître une précipité jaune, la base est de l'*oxyde mercurique*.

On verse une dissolution de sulfate ferreux dans une partie de la dissolution; se forme-t-il par-là un précipité brun, qui, après s'être déposé, ait toutes les qualités de l'or métallique, la base est de l'*oxyde aurique*.

On ajoute à la dissolution un peu d'acide sulfurique

étendu, ou la dissolution d'un sulfate ; s'il se produit un précipité blanc, la base est de l'*oxyde plombique*.

Quand le précipité déterminé par la dissolution de sulfide hydrique est blanc laiteux, la base est de l'*oxyde ferrique*.

Si ce précipité est jaune, la base est de l'*oxyde stannique* ou de l'*oxyde cadmique*. Pour distinguer ces deux bases l'une de l'autre, on fait les expériences suivantes :

A une partie de la dissolution on ajoute du sulfhydrate ammonique, après l'avoir neutralisée par l'ammoniaque, si elle est acide. Voit-on paraître ainsi un précipité jaune, insoluble dans un excès quelconque de sulfhydrate ammonique, la base est de l'*oxyde cadmique*.

Lorsque l'addition du sulfhydrate ammonique à une partie de la dissolution, précédemment neutralisée par l'ammoniaque, si elle est acide, détermine la formation d'un précipité jaune qui se redissolve aisément dans un excès de sulfhydrate ammonique, la base est de l'*oxyde stannique*.

Si le précipité produit par la dissolution de sulfide hydrique est brun-foncé, la base est de l'*oxyde stanneux*.

Lorsque ce précipité est d'un rouge orangé, la base est de l'*oxyde antimonique*.

B. Quand, après avoir été rendue acide, la dissolution de la substance qu'on veut examiner ne donne pas de précipité avec celle du sulfide hydrique, que par conséquent la base n'est point une de celles comprises depuis le n° 14 jusqu'au n° 25, on verse dans la dissolution neutre de la combinaison du sulfhydrate ammonique, après avoir eu soin, si la liqueur est acide, de la neutraliser par le moyen de l'ammoniaque. Si ce réactif donne lieu à un précipité, la base est une de celles comprises depuis le n° 8 jusqu'au n° 13, et n'appartient point à celles qui sont inscrites depuis le n° 1 jusqu'au n° 7. C'est, par conséquent, de l'*alumine*, de l'*oxyde manganeux*, de l'*oxyde zincique*, de l'*oxyde cobaltique*, de l'*oxyde niccolique*, ou de l'*oxyde ferreux*.

Si le précipité produit par le sulfhydrate ammonique a une couleur noire, la base est une de celles comprises depuis le n° 11 jusqu'au n° 13. Pour distinguer l'une de l'au-

tre ces trois bases, l'*oxyde cobaltique*, l'*oxyde niccolique* et l'*oxyde ferreux*, on fait les expériences suivantes :

A une partie de la dissolution on ajoute une dissolution de carbonate potassique ou sodique.

S'il se forme par-là un précipité, qui soit d'abord blanc, verdisse ensuite, et finisse par devenir rouge-brun à la surface, la base est de l'*oxyde ferreux*.

S'il est d'un rouge sale, la base est de l'*oxyde cobaltique*.

S'il est d'un vert clair, cette base est de l'*oxyde niccolique*.

Lorsque le précipité que le sulfhydrate ammonique détermine dans la dissolution de la combinaison est couleur de chair, la base est de l'*oxyde manganeux*.

Si, au contraire, ce précipité est blanc, la base est de l'*oxyde zincique* ou de l'*alumine*. Pour distinguer ces deux bases l'une de l'autre, on fait les expériences suivantes :

A une portion de la dissolution on ajoute de l'ammoniaque. Si le précipité qui résulte de là est blanc et soluble dans un excès du réactif, la base du sel est de l'*oxyde zincique*.

Lorsqu'au contraire le précipité ne se redissout point dans un excès d'ammoniaque, la base est de l'*alumine*.

C. Quand la dissolution rendue acide de la substance qu'on veut examiner ne donne pas de précipité par la dissolution de sulfide hydrique, et que le sulfhydrate ammonique n'en détermine point non plus dans la dissolution neutre, la base n'est point de celles comprises depuis le n° 8 jusqu'au n° 25, mais de celles comprises depuis le n° 1 jusqu'au n° 7. C'est par conséquent de la *potasse*, de la *soude*, de la *baryte*, de la *strontiane*, de la *chaux*, ou de la *magnésie*. On verse dans une partie de la dissolution neutre de la combinaison une dissolution de carbonate potassique ou sodique. S'il résulte de là un précipité blanc, la base est une de celles comprises depuis le n° 4 jusqu'au n° 7, et non une de celles comprises depuis le n° 1 jusqu'au n° 3.

Pour distinguer l'une de l'autre les quatre bases depuis le n° 4 jusqu'au n° 7, la *baryte*, la *strontiane*, la *chaux* et la *magnésie*, on verse de l'ammoniaque dans la dissolution neutre,

S'il se produit un précipité blanc, floconneux, la base est de la *magnésie*. (Cependant il faut remarquer, à cet égard, que quand la dissolution n'est point neutre, mais acide, l'ammoniaque n'y détermine pas de précipité, même lorsque la base est de la magnésie.)

Pour distinguer l'une de l'autre les trois bases, la *baryte*, la *strontiane* et la *chaux*, que l'ammoniaque ne précipite point de la dissolution neutre, on ajoute à la dissolution concentrée une dissolution également concentrée de sulfate calcique. Se produit-il sur-le-champ un précipité, la base est de la *baryte*; n'en apparaît-il un qu'au bout de quelque temps, cette base est de la *strontiane*. S'il ne s'en forme pas, la base est de la *chaux*.

Pour distinguer plus sûrement encore l'une de l'autre la *baryte* et la *strontiane*, on verse de l'acide silicifluorhydrique dans la dissolution du sel. Si l'on voit paraître au bout de quelque temps un précipité, la base est de la *baryte*; s'il ne s'en forme pas, la base est de la *strontiane*.

D. Si la dissolution rendue acide de la substance qu'on veut examiner ne donne pas de précipité par la dissolution du sulfide hydrique, et que la dissolution neutre n'en fournisse non plus ni par le sulfhydrate ammonique, ni par le carbonate potassique ou sodique, la base n'est point une de celles comprises depuis le n° 4 jusqu'au n° 25, mais une de celles inscrites depuis le n° 1 jusqu'au n° 3, par conséquent de la *potasse*, de la *soude* ou de l'*ammoniaque*.

Pour distinguer ces trois bases l'une de l'autre, on verse dans la dissolution concentrée de la substance une dissolution concentrée de potasse. S'il se dégage par-là une odeur ammoniacale, et que des nuages blancs se forment autour d'une baguette de verre trempée dans de l'acide chlorhydrique qu'on présente à la surface du liquide, la base est de l'*ammoniaque*.

Si ces phénomènes n'ont pas lieu, on verse dans une partie de la dissolution concentrée une dissolution alcoolique de chlorure platinique.

Se produit-il ainsi un précipité jaune, la base est de la *potasse*.

S'il ne se forme pas de précipité, la base est de la *soude*.

2. *Marche de l'analyse pour trouver l'acide ou le corps non métallique.*

A. On verse de l'acide chlorhydrique dans une partie de la dissolution de la combinaison. Quand il se manifeste une effervescence, la dissolution contient ou de l'*acide carbonique* ou du *soufre*, uni à l'un des métaux des bases inscrites au tableau.

Lorsque le gaz qui se dégage de la liqueur avec effervescence a l'odeur bien connue du sulfide hydrique, la dissolution contient un *sulfure métallique*. Si, au contraire, le gaz qui s'échappe avec effervescence est inodore, l'acide de la combinaison est de l'*acide carbonique*.

B. L'acide chlorhydrique ne produit-il pas d'effervescence, on verse dans la dissolution neutre, étendue d'une quantité d'eau qui ne soit pas trop considérable, une dissolution de chlorure barytique. S'il se produit ainsi un précipité, la liqueur contient de l'*acide sulfurique*, de l'*acide phosphorique*, de l'*acide arsenique* ou de l'*acide borique*. Pour distinguer ces acides l'un de l'autre, on fait les expériences suivantes :

Au précipité produit par le chlorure barytique dans la dissolution neutre, on ajoute une petite quantité d'acide libre, et, de préférence à tout autre, d'acide chlorhydrique. Si le précipité ne change point, l'acide de la combinaison est de l'*acide sulfurique*. Si, au contraire, le précipité se dissout dans l'acide libre et dans l'eau qu'on ajoute ensuite, la combinaison contient de l'*acide phosphorique*, de l'*acide arsenique* ou de l'*acide borique*. Pour distinguer ces trois substances l'une de l'autre, on a recours aux expériences suivantes :

On met une portion de la combinaison pulvérisée, soit dans un creuset en platine ou en porcelaine, soit dans une petite capsule en porcelaine, et l'on fait tomber dessus une ou quelques gouttes d'acide sulfurique ; ensuite on ajoute de l'alcool, auquel on met le feu. S'il brûle avec une flamme verte, l'acide est de l'*acide borique*.

S'il n'existe pas d'acide borique, on rend un peu acide une portion de la dissolution de la combinaison, en y versant un acide, et plus particulièrement de l'acide chlorhydrique, puis on ajoute de la dissolution de sulfide hydrique, et on fait chauffer le tout. S'il se produit ainsi, au bout de quelque temps, un précipité jaune, l'acide est de l'*acide arsenique*.

Lorsque ce phénomène n'a pas lieu, et qu'on s'est bien convaincu aussi qu'il n'existe point d'acide borique, l'acide de la combinaison est de l'*acide phosphorique*.

C. Quand, par les expériences qui viennent d'être décrites, on a acquis la conviction qu'il n'existe dans la substance ni acide carbonique, ni acide sulfurique, ni acide borique, ni acide arsenique, ni acide phosphorique, ni soufre, on verse dans une partie de la dissolution une dissolution de nitrate argentique. Se produit-il ainsi un précipité blanc, qui soit insoluble dans l'acide nitrique étendu, la combinaison contient du *chlore*, uni à l'un des métaux des vingt-cinq bases.

D. Lorsqu'on a reconnu qu'il n'existe point d'acide carbonique, d'acide sulfurique, d'acide borique, d'acide arsenique, d'acide phosphorique, de soufre, ni de chlore, on chauffe une partie de la combinaison sèche avec un peu de charbon en poudre. Si la combustion du charbon se trouve par-là activée d'une manière très-vive, avec un bruit bien sensible, l'acide est de l'*acide nitrique*.

Une fois qu'en suivant la marche qui vient d'être tracée on croit avoir trouvé la base et l'acide de la combinaison, il est absolument nécessaire de recourir à une autre série d'expériences pour se convaincre de l'exactitude des résultats auxquels on est arrivé. C'est pourquoi on essaie la base et l'acide, dans la dissolution, par le plus grand nombre possible des réactifs dont la manière de se comporter avec eux a été indiquée dans la première partie de ce volume, et l'on choisit de préférence ceux à l'aide desquels les substances qu'on a reconnues se distinguent d'une manière tranchée d'autres substances qui leur ressemblent. J'ai toujours eu soin de signaler d'une manière spéciale les agens qui donnent lieu à des réactions caractéristiques. Ce n'est que quand ces expériences ont

confirmé le résultat auquel on est parvenu, qu'on peut compter sur l'exactitude de celui-ci. Cette règle s'applique généralement à toutes les analyses qualitatives. Le débutant rencontre souvent quelques difficultés à la mettre en pratique lorsque les substances données ne sont point pures, mais se trouvent mêlées avec de petites quantités d'autres substances qui peuvent modifier l'action des réactifs.

CHAPITRE VI.

MARCHE A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DES COMBINAISONS QUI SONT ABSOLUMENT INSOLUBLES, OU DU MOINS TRÈS-PEU SOLUBLES DANS L'EAU, MAIS QUI SE DISSOLVENT DANS LES ACIDES, ET QUI NE RÉSULTENT QUE D'UNE BASE UNIE A UN ACIDE, OU D'UN MÉTAL UNI A UN CORPS NON MÉTALLIQUE, MAIS DONT LES PRINCIPES CONSTITUANS SE TROUVENT COMPRIS PARMI LES SUBSTANCES INSCRITES AU TABLEAU DE LA PAGE 536.

Parmi ces combinaisons se rangent un grand nombre de sels, notamment presque tous les sels neutres que l'acide phosphorique, l'acide arsenique, l'acide carbonique et l'acide borique forment avec les terres et les oxydes métalliques proprement dits, par conséquent avec les bases inscrites depuis le n° 4 jusqu'au n° 25; car ces combinaisons ne se dissolvent que quand il y a un excès d'acide. Donc, lorsqu'on a trouvé, dans une combinaison saline insoluble qui ne contient qu'une seule base, une terre ou un oxyde métallique appartenant à ceux qui sont compris depuis le n° 4 jusqu'au n° 25, ces bases ne peuvent pas être combinées avec l'un des quatre acides désignés, mais seulement avec de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique ou du chlore. Il faut remarquer à ce sujet, comme je l'ai déjà dit souvent, que l'acide borique forme avec les terres et autres oxydes métalliques des combinaisons qui ne sont que peu solubles, mais non insolubles, dans l'eau.

Lorsqu'on a reconnu que la combinaison qu'on se propose d'examiner est absolument insoluble, ou du moins très-peu soluble, dans l'eau, même lorsqu'on la fait bouillir avec ce liquide, on décante l'eau, et l'on cherche à dissoudre la substance par le moyen d'un

acide. L'acide chlorhydrique est celui qui convient le mieux pour cela, dans la plupart des cas. La majeure partie des sels insolubles dans l'eau se dissolvent dans cet acide, surtout lorsqu'on les fait chauffer un peu avec lui.

Il convient d'étendre l'acide chlorhydrique d'une quantité d'eau égale à la sienne, et de ne pas employer un excès inutile d'acide. L'acide nitrique doit être substitué à l'acide chlorhydrique, pour opérer la dissolution, quand il s'agit de certains sels, notamment de ceux qui ont pour base l'oxyde argentique, l'oxyde mercureux ou l'oxyde plombique.

Parmi les combinaisons insolubles dans l'eau se rangent encore celles du soufre avec les métaux des bases comprises depuis le n° 9 jusqu'au n° 25, comme aussi avec les métaux de quelques terres. Quoique, comme j'en ai déjà fait la remarque p. 393, beaucoup de ces sulfures métalliques se dissolvent dans l'acide chlorhydrique concentré, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, surtout quand on chauffe, cependant, au lieu de cet acide, c'est l'acide nitrique qu'on choisit pour les dissoudre. Il est évident que les sulfures ne se dissolvent pas dans l'acide nitrique sans subir de décomposition; on convertit par-là une partie du soufre en acide sulfurique, qui se retrouve dans la liqueur acide, tandis qu'une autre partie se précipite, à la vérité avec une couleur qui n'est pas d'abord celle du soufre (p. 392). Le mieux est de réduire les sulfures en poudre, de les mettre en digestion avec l'acide nitrique, et de faire bouillir jusqu'à ce qu'on ait la conviction que ce qui ne s'est pas dissous consiste uniquement en soufre impur. A la vérité, le sulfure plombique forme, après avoir été traité par l'acide nitrique, du sulfate plombique, qui reste indissous, avec le soufre mis à nu; cependant il se dissout assez de plomb, à l'état de nitrate plombique, pour qu'on puisse se convaincre de l'existence de ce métal dans la dissolution. Le sulfure de mercure résiste à la décomposition par l'acide nitrique; c'est pourquoi, lorsqu'il s'agit de lui, on emploie l'eau régale. Cette dernière est aussi celle à laquelle il faut recourir quand on a du sulfure d'étain ou d'antimoine à décomposer.

Parmi les combinaisons de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique avec les bases précitées, la plupart (à l'exception de celles que j'ai indiquées p. 538, 539) sont solubles dans l'eau. Cependant il y

a plusieurs oxydes métalliques qui donnent bien des sels neutres solubles avec ces acides; mais les sous-sels qu'ils forment avec eux sont insolubles dans l'eau et solubles dans un acide.

1. *Marche de l'analyse pour trouver la base ou le métal.*

A. On traite d'abord par la dissolution du sulfide hydrique la dissolution acide et étendue d'eau du sel insoluble dans l'eau. S'il se produit un précipité, la base appartient à celles qui sont comprises depuis le n° 14 jusqu'au n° 25. C'est par conséquent de l'*oxyde ferrique*, de l'*oxyde cadmique*, de l'*oxyde plombique*, de l'*oxyde bismuthique*, de l'*oxyde cuivrique*, de l'*oxyde argentique*, de l'*oxyde mercureux*, de l'*oxyde mercurique*, de l'*oxyde aurique*, de l'*oxyde stanneux*, de l'*oxyde stannique*, ou de l'*oxyde antimonique*. Pour distinguer ces oxydes l'un de l'autre, on suit la même marche que celle qui a été tracée depuis la page 640 jusqu'à la page 642. Ici il faut remarquer que, quand le sel insoluble contient de l'acide arsenique, le gaz sulfide hydrique précipite aussi ce dernier de la dissolution acide, à l'état de sulfure. Dans la plupart des cas, cependant, il est facile, à l'aide du gaz sulfide hydrique, de précipiter l'oxyde métallique précipitable de la dissolution acide avant l'acide arsenique. Ce dernier n'est précipité qu'au bout d'un laps de temps assez long par le gaz sulfide hydrique, et sa précipitation n'a lieu rapidement qu'avec le concours de la chaleur (p. 287); les oxybases, au contraire, se précipitent plus tôt, et avec la couleur qui leur est propre, de manière qu'on peut recueillir rapidement sur un filtre ces sulfures métalliques précipités, et qu'on peut ensuite faire bouillir la liqueur filtrée, qui doit exhaler une forte odeur de gaz sulfide hydrique, pour voir s'il ne se produira pas encore ainsi un précipité de sulfure d'arsenic. Il ne faut jamais négliger, pour constater le résultat obtenu, d'essayer le sel insoluble au chalumeau en suivant les préceptes qui ont été tracés p. 289, afin de s'assurer s'il contient ou non de l'acide arsenique.

B. Lorsque la dissolution du sulfide hydrique ne produit pas de précipité dans la dissolution acide du sel, que par conséquent la base n'appartient point à celles qui sont comprises depuis le n° 14 jusqu'au n° 25, on sursature la dissolution acide avec de l'ammo-

niaque, et on y verse ensuite du sulfhydrate ammonique. S'il se forme ainsi un précipité noir, ou si la sursaturation par l'ammoniaque en a déjà produit un qui noircisse par l'addition du sulfhydrate ammonique, la base est une de celles comprises depuis le n° 11 jusqu'au n° 18, et par conséquent de l'*oxyde ferreux*, de l'*oxyde niccolique*, ou de l'*oxyde cobaltique*. Pour reconnaître laquelle de ces trois bases est contenue dans le sel, on essaie au chalumeau une petite quantité de ce dernier à l'état solide, épreuve qui fait découvrir aisément l'oxyde cobaltique (p. 65), mais un peu plus difficilement les oxydes ferreux et niccolique. Si l'on n'a point obtenu de résultat positif au chalumeau, par rapport à ces deux derniers oxydes, on essaie une partie de la dissolution acide du sel au moyen d'une dissolution de cyanure ferrico-potassique (p. 71).

Quand le précipité déterminé par le sulfhydrate ammonique a la teinte couleur de chair qui caractérise le sulfure de manganèse, ou lorsque la sursaturation avec l'ammoniaque a déjà produit un précipité qui prend cette teinte couleur de chair par l'addition du sulfhydrate ammonique, la base du sel est de l'*oxyde manganeux*. J'ai déjà fait remarquer (p. 53) que cette teinte couleur de chair du sulfure de manganèse peut être masquée par de très-petites quantités d'autres sulfures métalliques, notamment de ceux qui ont une couleur noire.

Si, au contraire, la sursaturation de la dissolution acide du sel avec l'ammoniaque a déterminé un précipité blanc, qui ne change pas de couleur par l'addition du sulfhydrate ammonique, la base est ou de l'*oxyde zincique* ou de l'*alumine*. Cependant la *magnésie*, la *chaux*, la *strontiane* et la *baryte* peuvent aussi être précipitées par l'ammoniaque, lorsqu'elles sont combinées, dans le sel insoluble, soit avec de l'acide phosphorique, soit même avec de l'acide borique. Pour distinguer ces substances les unes des autres, on fait les expériences suivantes :

La présence de l'*oxyde zincique* se reconnaît en chauffant, sur du charbon, à la flamme intérieure du chalumeau, une petite quantité du sel insoluble, mêlée avec de la soude, ou aussi en la chauffant après l'avoir imbibée d'une solution cobaltique (p. 88). Au reste, quand la quantité d'ammoniaque qu'on a employée pour saturer la dissolution acide du sel est considérable, le précipité se

trouve redissous, et il se reproduit une liqueur claire, dans laquelle le sulfhydrate ammonique détermine cependant un précipité blanc, qui est insoluble dans la potasse et l'ammoniaque.

On reconnaît la présence de l'*alumine* en chauffant au chalumeau un peu de sel solide imbibé de solution cobaltique (p. 39), ou bien à ce que le précipité produit par la sursaturation de la liqueur acide au moyen de l'ammoniaque est soluble dans un excès de dissolution de potasse (p. 37). De même, lorsqu'on ajoute du sulfhydrate ammonique à ce précipité, un excès de potasse le dissout.

La présence de la *strontiane* et de la *baryte* se reconnaît à ce que l'acide sulfurique étendu fait naître un précipité blanc dans la dissolution acide du sel étendue de beaucoup d'eau ; ou mieux à ce qu'en ajoutant à la liqueur acide concentrée une dissolution de sulfate calcique, on obtient un précipité de sulfate barytique ou de sulfate strontianique, qui se produisent, le premier très-promptement, et le second au bout de quelque temps seulement. Pour distinguer la baryte et la strontiane l'une de l'autre, on verse de l'acide silicifluorhydrique dans la liqueur acide étendue d'eau : ce qui détermine au bout de quelque temps un précipité, lorsque le sel contient de la *baryte*, et n'en produit point, au contraire, quand la base est de la *strontiane*.

On constate la présence de la *chaux* en ajoutant à la dissolution acide concentrée du sel, d'abord de l'acide sulfurique, puis de l'alcool. S'il se forme alors un précipité blanc, on peut être certain qu'il y a de la chaux, pourvu qu'on ait préalablement acquis la conviction qu'il n'existe ni baryte, ni strontiane.

La meilleure manière de découvrir la *magnésie* dans les sels solides que l'eau ne peut dissoudre consiste à les traiter au chalumeau avec la solution cobaltique (p. 35). On est déjà conduit à admettre que la magnésie fait la base du sel, quand on s'est convaincu que celui-ci ne contient pas d'autres bases terreuses.

C. Si le gaz sulfide hydrique ne produit pas de précipité dans la dissolution acide du sel, s'il ne s'en forme pas non plus en sursaturant la dissolution acide au moyen de l'ammoniaque et ajoutant ensuite du sulfhydrate ammonique, on verse une dissolution de carbonate potassique ou sodique dans une partie de la dissolution acide du sel, après l'avoir étendue d'eau. Si, après que la dis-

solution a été sursaturée d'alcali, on voit paraître un précipité, soit de suite, soit par l'effet d'une ébullition prolongée, la base est une de celles comprises depuis le n° 4 jusqu'au n° 7, c'est-à-dire de la *magnésie*, de la *chaux*, de la *strontiane* ou de la *baryte*.

Pour distinguer ces substances l'une de l'autre, on ajoute à la dissolution acide ou étendue du sel une petite quantité d'acide sulfurique étendu, ou mieux de la dissolution de sulfate calcique.

Un précipité apparaît-il ainsi, la base est ou de la *strontiane* ou de la *baryte*. On reconnaît la présence de cette dernière à ce que l'acide silicifluorhydrique, versé dans une autre portion de la dissolution acide et étendue du sel, détermine au bout de quelque temps un précipité blanc.

La *chaux* se reconnaît, lorsque les bases précédentes n'existent point, à ce que la dissolution, après qu'on y a versé une dissolution de chlorure ammonique, et qu'on l'a saturée avec de l'ammoniaque, donne un précipité blanc par les dissolutions des oxalates (p. 29).

Si ce phénomène n'a pas lieu, on ajoute du phosphate sodique à la même liqueur dans laquelle une dissolution d'oxalate a constaté l'absence de la chaux. S'il se forme un précipité blanc, quoique la liqueur contienne de l'ammoniaque libre, on peut être certain de la présence de la *magnésie* (p. 34).

D. Il n'est pas besoin de rechercher des *alcalis* dans la combinaison insoluble dans l'eau, puisque ces bases ne donnent, avec les acides dont il est ici question, que des sels solubles dans l'eau.

2. *Marche de l'analyse pour trouver l'acide ou le corps non métallique.*

On débute par verser de l'acide chlorhydrique étendu sur un peu de sel sec, après l'avoir humecté avec de l'eau. L'*acide carbonique* se reconnaît au dégagement qui a lieu, avec effervescence, d'un gaz inodore. Si le carbonate insoluble dans l'eau n'est point en poudre, mais en morceaux, le gaz acide carbonique ne commence souvent à se dégager que quand on chauffe le tout; il faut aussi que l'acide dont on se sert ne soit pas trop concentré. Si l'acide

chlorhydrique étendu dégage, avec effervescence, un gaz ayant l'odeur connue du sulfide hydrique, la combinaison qu'on examine contient du *soufre* uni avec un métal.

On essaie ensuite la combinaison insoluble sur des charbons ardens, pour voir s'il ne s'y trouve pas d'*acide nitrique*, qu'elle ne peut alors contenir qu'autant qu'elle est à l'état de sous-sel; on l'essaie aussi au chalumeau sur du charbon, pour reconnaître s'il y existe de l'*acide arsenique*, dont cependant la présence a déjà été découverte dans les expériences tendant à trouver la base du sel.

On recherche alors si la combinaison ayant été mêlée, dans un creuset de platine ou de porcelaine, avec de l'acide sulfurique et de l'alcool, celui-ci, auquel on met le feu, brûle avec une flamme verte, phénomène qui indiquerait la présence de l'*acide borique*.

On dissout une partie de la combinaison dans de l'acide nitrique, à froid s'il est possible, et à la dissolution acide étendue d'eau on ajoute un peu d'une dissolution de nitrate argentique. S'il se forme ainsi un précipité blanc, la substance qu'on examine contient une *combinaison de chlore*. Mais lorsque la substance qu'on analyse ne se laisse dissoudre que par l'eau régale, comme il arrive au chlorure mercureux, la présence de la combinaison de chlore ne saurait être reconnue de cette manière. Il faut alors faire chauffer la substance avec une dissolution de potasse qui soit bien exempte de chlorure potassique, et recueillir sur un filtre le précipité noir, d'oxyde mercureux, qui se forme ainsi. La présence de la combinaison de chlore se reconnaît ensuite dans la liqueur filtrée en y versant une dissolution de nitrate argentique, après l'avoir sursaturée au moyen de l'acide nitrique.

On verse de l'acide nitrique sur une partie de la substance, et on fait chauffer le tout. S'il s'opère une réaction accompagnée d'un dégagement de vapeurs rutilantes d'acide nitreux et d'une séparation de soufre, dont la couleur caractéristique ne se prononce point dans le commencement, mais ne devienne visible que par une digestion prolongée avec l'acide nitrique; si ensuite la liqueur étendue d'eau donne un précipité blanc insoluble, par l'addition d'une dissolution de nitrate barytique, la combinaison est un *sulfure métallique*. Ce n'est que quand la combinaison est du sulfure de mercure qu'on doit prendre de l'eau régale en place d'acide

nitrique, parce qu'alors ce dernier seul ne l'attaque point; dans ce cas, il ne se dégage pas de l'acide nitreux, mais du chlore. Si la combinaison est du sulfure de plomb, d'étain ou d'antimoine, en la faisant digérer avec de l'acide nitrique, outre du soufre mis à nu, on obtient encore du sulfate plombique, stannique ou antimonique. Dans ces deux derniers cas, il faut également, comme j'en ai déjà fait la remarque, employer l'eau régale, au lieu de l'acide nitrique, pour opérer la décomposition de la combinaison du soufre. Lorsqu'on traite le sulfure de plomb par l'acide nitrique, on ne trouve presque pas d'acide sulfurique dans la liqueur acide, cet acide se précipitant à l'état de sulfate plombique.

Enfin, à la dissolution étendue d'eau du sel dans l'acide chlorhydrique on ajoute une dissolution de chlorure barytique; ou bien on verse, dans la dissolution nitrique du sel, une dissolution de nitrate barytique. S'il se produit par-là un précipité blanc insoluble, l'acide du sel est de l'*acide sulfurique*, qui ne peut alors être contenu dans la combinaison qu'autant que celle-ci est à l'état de sous-sel. J'ai déjà dit que quand la substance analysée est une combinaison de soufre, et qu'on la traite par l'acide nitrique ou par l'eau régale, on trouve de l'acide sulfurique dans sa dissolution acide.

Lorsque l'acide n'a point été trouvé par les expériences énumérées jusqu'ici, il faut que de l'*acide phosphorique* existe dans la combinaison. Sa présence, surtout dans les combinaisons insolubles, est plus difficile à découvrir que celle de tous les autres acides. C'est pourquoi on est obligé de recourir à plusieurs expériences pour la constater.

Si la combinaison qu'on examine contient un oxyde métallique qui puisse être précipité, soit de sa dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, soit de la liqueur saturée ou sursaturée avec l'ammoniaque par le sulfhydrate ammonique, et qui par conséquent sont un de ceux compris, soit depuis le n° 15 jusqu'au n° 25, soit depuis le n° 9 jusqu'au n° 14, on précipite cet oxyde par la dissolution du sulfide hydrique ou par le sulfhydrate ammonique, et la présence de l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée se constate alors de la manière qui a été indiquée page 227. Si l'acide phosphorique est combiné avec une terre, sa présence est plus difficile

encore à découvrir. Lorsque la terre est de la baryte, de la strontiane, de la chaux, ou aussi de la magnésie, après s'être convaincu qu'il n'y a ni acide arsenique ni acide borique, on peut très-bien conclure qu'il existe de l'acide phosphorique, lorsque la dissolution chlorhydrique de la combinaison donne un précipité blanc par l'ammoniaque, pourvu qu'on se soit préalablement assuré qu'elle ne contient point d'oxyde métallique précipitable par le gaz sulfide hydrique ou par le sulfhydrate ammonique (p. 224.)

Le cas dans lequel il est le plus difficile de découvrir la présence de l'acide phosphorique est celui où cet acide se trouve combiné avec de l'alumine, parce que le phosphate aluminique se comporte de même que l'alumine pure avec la plupart des réactifs (p. 37). Pour reconnaître la présence de l'acide phosphorique dans le phosphate aluminique, on procède ainsi qu'il a été dit p. 226.

Il ne faut jamais négliger de chercher à découvrir la présence de l'acide phosphorique par le moyen du chalumeau, en suivant la marche qui a été indiquée page 230.

CHAPITRE VII.

MARCHE A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DES COMBINAISONS QUI SONT ABSOLUMENT INSOLUBLES OU DU MOINS TRÈS-PEU SOLUBLES DANS L'EAU ET DANS LES ACIDES, ET QUI NE RÉSULTENT QUE D'UNE BASE UNIE A UN ACIDE, OU D'UN MÉTAL UNI A UN CORPS NON MÉTALLIQUE, MAIS DONT LES PARTIES CONSTITUANTES SE TROUVENT COMPRISES PARMI LES SUBSTANCES INSCRITES AU TABLEAU DE LA PAGE 536.

Parmi ces combinaisons, qui sont insolubles ou très-peu solubles dans l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et même l'eau régale, on ne peut ranger que les suivantes : le *sulfate barytique*, le *sulfate strontianique*, le *sulfate calcique*, le *sulfate plombique*, le *chlorure argentique*, enfin plusieurs *surphosphates* et quelques *surantémiates*, après qu'ils ont été fortement calcinés.

Quant à ce qui concerne ces dernières, elles ne peuvent être décomposées que par l'ébullition avec de l'acide sulfurique concentré (p. 220); elles deviennent alors solubles dans l'eau, quand la base

n'est point de la baryte, de la strontiane, de la chaux ou de l'oxyde plombique. On les reconnaît en les traitant au chalumeau pour constater si elles contiennent de l'acide arsenique ou aussi de l'acide phosphorique, dont le premier est plus facile à découvrir que le second.

A l'égard des autres combinaisons, elles ont toutes une couleur blanche : le chlorure argentique seul peut souvent offrir une teinte de gris noirâtre, et, après qu'il a été fondu, une couleur jaunâtre. On distingue le chlorure argentique et le sulfate plombique des sulfates calcique, strontianique et barytique, en ce que les deux premiers, surtout lorsqu'on les a réduits en petits morceaux, noircissent dès qu'on verse dessus un peu de sulfhydrate ammonique. Quant à la manière de distinguer ces combinaisons les unes des autres, on s'y prend pour cela comme il suit :

On fait chauffer légèrement, sur une lampe à esprit de vin, et dans un petit tube de verre soudé à l'un de ses bouts, une faible quantité de la combinaison qu'on veut examiner. Si celle-ci entre aisément en fusion, c'est du *chlorure argentique* ; si elle n'éprouve aucun changement, c'est du *sulfate plombique*. Alors, pour constater le résultat auquel on est arrivé, on essaie encore la substance au chalumeau, afin d'y reconnaître la présence de l'argent ou du plomb (p. 83 et 109).

Si la substance ne subit aucun changement lorsqu'on verse dessus du sulfhydrate ammonique, elle a pour base de la *chaux*, de la *strontiane*, ou de la *baryte*, combinée avec de l'*acide sulfurique*. Ces trois bases sont un peu plus difficiles à distinguer l'une de l'autre. Après avoir réduit la substance en poudre, on la fait bouillir avec de l'eau, puis on filtre, et l'on divise la liqueur filtrée en deux portions. A l'une on ajoute une dissolution de chlorure barytique ; on verse dans l'autre une dissolution d'un oxalate. Si, dans les deux cas, il se forme un précipité blanc, et que le premier demeure insoluble dans les acides, la substance est du *sulfate calcique*.

S'il ne se dissout rien de la substance pendant son ébullition avec de l'eau, on la fait bouillir, réduite en poudre, avec une dissolution de carbonate potassique ou sodique : on filtre ensuite, on sursature la liqueur filtrée avec de l'acide chlorhydrique, et, après l'avoir étendue d'eau, on y ajoute une dissolution de chlorure ba-

rytique. S'il se produit un précipité insoluble, la combinaison est, ou du *sulfate strontianique* ou du *sulfate barytique*. Pour distinguer l'un de l'autre ces deux sels, on verse de l'acide chlorhydrique sur ce qui est resté après l'ébullition avec la dissolution de carbonate potassique ou sodique, on sépare le résidu par la filtration, on évapore à siccité la liqueur filtrée, on verse de l'alcool sur ce qui reste, et on y met le feu. S'il brûle avec une flamme rouge de carmin, la substance est du *sulfate strontianique;* sinon c'est du *sulfate barytique*. On peut aussi verser de l'acide silicifluorhydrique dans la dissolution chlorhydrique filtrée; si l'on voit se former au bout de quelque temps un précipité, il est dû à la baryte; s'il ne s'en produit pas, la substance qu'on examine est du sulfate strontianique.

CHAPITRE VIII.

MARCHE A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DE COMBINAISONS COMPOSÉES QUI SONT TRÈS-SOLUBLES DANS L'EAU, ET DONT LES PARTIES CONSTITUANTES SE TROUVENT COMPRISES PARMI LES SUBSTANCES INSCRITES AU TABLEAU DE LA PAGE 536.

L'analyse qualitative de combinaisons qui contiennent plusieurs principes constituans offre beaucoup plus de difficultés que celle des combinaisons simples. Il est absolument nécessaire, pour les exécuter, d'observer une marche systématique dans les opérations qu'elles exigent, parce qu'autrement on serait fort exposé à laisser échapper un ou plusieurs des principes qui les constituent. Il serait fort difficile de tracer la marche à suivre dans l'analyse qualitative de combinaisons où l'on admettrait la présence de toutes les substances qui ont été découvertes jusqu'à présent. Une pareille instruction, quand bien même on la donnerait réellement, ne serait d'aucune utilité pratique, attendu que la description des procédés à mettre en usage deviendrait trop longue et peu claire, de sorte qu'elle pourrait aisément embrouiller et rebuter les commençans. Il me paraît donc plus convenable de n'avoir d'abord égard qu'aux principes constituans qui se présentent le plus fréquemment; après quoi je ferai voir comment, en suivant

une marche analogue, on parvient à reconnaître aussi des substances qu'il est plus rare de rencontrer.

Tels sont les motifs pour lesquels, dans les trois chapitres suivans, je n'ai supposé les combinaisons à examiner composées que des substances qui ont été indiquées (p. 536).

L'analyse des combinaisons composées offre également beaucoup moins de difficultés quand celles-ci sont complètement et facilement solubles dans l'eau que lorsqu'elles ne s'y dissolvent qu'en partie ou pas du tout.

Ici il est fort avantageux de recourir au chalumeau, pour découvrir les substances dont la présence est facile à reconnaître par ce moyen.

J'ai déjà dit précédemment (p. 538) que toutes les substances dont j'ai donné l'énumération ne peuvent pas se trouver dans les combinaisons solubles dans l'eau. Ainsi, en présence de terres et d'oxydes métalliques proprement dits, c'est-à-dire des bases comprises depuis le n° 4 jusqu'au n° 25, il ne peut point y avoir d'acide phosphorique, d'acide arsenique, d'acide borique et d'acide carbonique. De même, en présence de ces quatre acides, ces bases ne peuvent exister, puisque les sels qui résultent de leur combinaison avec eux ne se dissolvent pas dans l'eau, ou ne peuvent être dissouts qu'au moyen d'un acide libre. Le soufre aussi forme des composés insolubles avec les métaux de la plupart de ces bases. Enfin, j'ai fait remarquer que l'acide sulfurique produit des combinaisons insolubles avec quelques bases, et le chlore avec les métaux de certaines bases.

Lorsqu'on présume que la substance à examiner contient beaucoup de principes constituans, il faut, si l'on peut s'en procurer assez, agir sur des quantités plus considérables que quand il est question de substances d'une composition plus simple. En traitant une portion de la dissolution, comme je le ferai voir plus loin, par une dissolution de sulfide hydrique, on obtient quelquefois tant de liquide, que, dans beaucoup de cas, on ne peut se servir de verres à réaction; on a recours alors à des verres ordinaires.

1. *Marche de l'analyse pour trouver les bases.*

A. On rend un peu acide la dissolution concentrée du sel dans l'eau, but dans lequel le mieux est d'y verser quelques gouttes d'acide chlorhydrique. C'est seulement lorsqu'il y a de l'oxyde argentique, de l'oxyde mercureux ou une grande quantité d'oxyde plombique, ce dont on s'aperçoit quand l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique détermine un précipité blanc, qu'on choisit pour cela l'acide nitrique étendu. On ajoute ensuite à la dissolution assez d'une dissolution de sulfide hydrique pour qu'elle exhale sensiblement l'odeur de ce dernier. S'il se produit ainsi un précipité, particulièrement lorsqu'on fait chauffer le tout, les bases sont du nombre de celles qui se trouvent comprises depuis le n° 15 jusqu'au n° 25, c'est-à-dire que la combinaison peut contenir de l'*oxyde cadmique*, de l'*oxyde plombique*, de l'*oxyde bismuthique*, de l'*oxyde cuivrique*, de l'*oxyde argentique*, de l'*oxyde mercureux*, de l'*oxyde mercurique*, de l'*oxyde aurique*, de l'*oxyde stanneux*, de l'*oxyde stannique* et de l'*oxyde antimonique*. Il peut encore s'y trouver de l'*oxyde ferrique*, puisqu'en présence de cet oxyde le gaz sulfide hydrique précipite du soufre de la dissolution acide. S'il se forme un précipité blanc laiteux, de soufre, dans la dissolution acide, l'oxyde ferrique est la seule des bases susceptibles d'être découvertes par ce réactif qui existe dans la combinaison. S'il s'y rencontre de l'acide arsenique, la dissolution du sulfide hydrique détermine bien un précipité jaune, qui se produit sinon sur-le-champ, du moins au bout de quelques temps; mais j'ai déjà fait remarquer qu'en présence de l'acide arsenique, dans une combinaison soluble dans l'eau, il ne peut y avoir pour bases que des alcalis, et point d'oxydes métalliques. Si la dissolution rendue acide de la combinaison donne, au bout de quelque temps, quand on la chauffe avec de la dissolution de sulfide hydrique, un précipité jaune qui se dissolve dans le sulfhydrate ammonique, on peut être certain de la présence de l'acide arsenique, et, si l'on agit sur des combinaisons neutres, de l'absence d'oxydes métalliques proprement dits et de terres.

On laisse se déposer le précipité auquel le sulfide hydrique a

donné naissance, on décante ensuite le plus qu'il est possible de la liqueur, on ajoute un peu d'ammoniaque au précipité, puis on y verse du sulfhydrate ammonique en excès, et on chauffe le tout très-modérement, sans le faire bouillir. Si le précipité se dissout complètement dans ce réactif, de l'*oxyde aurique*, de l'*oxyde stanneux*, de l'*oxyde stannique* et de l'*oxyde antimonique* peuvent être contenus dans la combinaison.

On étend d'eau la dissolution dans le sulfhydrate ammonique, et on la décompose par l'acide chlorhydrique étendu, de manière que la liqueur devienne légèrement acide. Les combinaisons de soufre qui pouvaient être dissoutes se précipitent par-là, avec la couleur qui leur est propre; mais elles sont mêlées avec du soufre, mis à nu par la décomposition du sulfhydrate ammonique, et qui rend la couleur du précipité plus claire. Cependant, s'il existe à la fois plusieurs des oxydes dont les sulfures métalliques sont solubles dans le sulfhydrate ammonique, on les distingue de la manière suivante :

L'*oxyde aurique* se reconnaît aisément à l'apparition d'une couleur purpurine, lorsqu'après avoir étendu d'une très-grande quantité d'eau la dissolution pure de la combinaison qu'on examine, on y verse quelques gouttes d'une dissolution de chlorure stanneux qui a été éclaircie par de l'acide chlorhydrique libre (p. 143). On le reconnaît encore à ce que de l'or métallique, ayant une couleur brune, se précipite lorsqu'on ajoute à la dissolution pure, étendue d'eau, une dissolution de sulfate ferreux (p. 143).

La présence de l'*oxyde stanneux* se reconnaît à ce que, dans beaucoup de cas, la combinaison donne, avec une grande quantité d'eau, une dissolution qui n'est point claire, mais laiteuse; mais principalement à l'apparition d'une couleur purpurine, lorsqu'après avoir étendu la dissolution pure de la combinaison d'une très-grande quantité d'eau, on y ajoute une dissolution aurique étendue.

L'*oxyde stannique* et l'*oxyde antimonique* sont plus difficiles à découvrir lorsqu'ils se trouvent associés à des oxydes de métaux dont les sulfures se dissolvent dans le sulfhydrate ammonique. C'est par la manière dont les sulfures métalliques formés se comportent au chalumeau qu'on peut le mieux démontrer leur présence, comme

celle de l'oxyde antimonique peut l'être encore par cette circonstance, que la dissolution chlorhydrique de la combinaison devient laiteuse quand on y ajoute une grande quantité d'eau, toutes les fois qu'elle ne contient pas trop d'acide libre. Si, au contraire, il n'existe qu'un de ces deux oxydes, et qu'il n'y ait point d'oxyde d'autre métal dont le sulfure soit soluble dans le sulfhydrate ammonique, on n'a pas de peine à le reconnaître, principalement par la couleur particulière du sulfure.

Lorsque le précipité produit dans la liqueur acide par la dissolution du sulfide hydrique n'est pas complètement dissous par le sulfhydrate ammonique, ou quand ce réactif ne dissout absolument rien du précipité, ce dont on s'aperçoit à ce que, après la digestion et la dilution avec de l'eau, l'acide chlorhydrique, versé en excès dans la liqueur séparée du résidu insoluble par la filtration, ne produit qu'un trouble laiteux, dû à du soufre mis en liberté, et ne détermine pas de précipité d'un sulfure métallique; ou, plus facilement encore, à ce qu'après la digestion avec du sulfhydrate ammonique, si l'on fait tomber quelques gouttes de la liqueur filtrée sur une feuille ou dans un creuset de platine, qu'on les évapore à siccité sur la lampe à esprit de vin, et qu'on fasse ensuite rougir la platine, aucun résidu ne reste sur celui-ci; dans ce cas, dis-je, la combinaison peut contenir de l'*oxyde cadmique*, de l'*oxyde plombique*, de l'*oxyde bismuthique*, de l'*oxyde cuivrique*, de l'*oxyde argentique*, de l'*oxyde mercureux* et de l'*oxyde mercurique*.

On réunit le précipité de sulfure métallique sur le plus petit filtre possible, et on le lave bien; après quoi on le chauffe avec de l'acide nitrique pur. La plupart du temps, il n'est point nécessaire, dans les analyses qualitatives, de commencer par séparer le précipité du filtre; on peut le mettre digérer, avec ce dernier et l'acide nitrique, dans un verre ordinaire à essai; mais quand la quantité du précipité est considérable, il vaut mieux le séparer du filtre au moyen d'une lame en platine, et le faire digérer, sans le papier, dans l'acide nitrique. Les sulfures métalliques sont décomposés par l'acide nitrique, avec le secours de la chaleur; le métal s'oxyde et se dissout, et il se sépare du soufre, dont la couleur devient jaune par une digestion prolongée. Lorsque cet effet a eu lieu, on filtre la liqueur, pour la séparer du soufre non dissous.

Le sulfure de mercure fait exception. Il ne se dissout presque pas dans l'acide nitrique, à moins que celui-ci ne soit très-fort. Il reste avec la couleur qui lui est particulière dans ce cas, c'est-à-dire offrant une teinte noire. On l'essaie au chalumeau, à l'aide duquel on reconnaît très-aisément la présence du mercure, qui peut être contenu dans la combinaison à l'état d'oxyde mercurique ou d'oxyde mercureux. Si c'est de l'oxyde mercurique que celle-ci contient, le sulfure de mercure qu'on a obtenu se sublime, sans éprouver aucun changement, dans un petit tube de verre soudé à l'une de ses extrémités. Si c'est de l'oxyde mercureux, en même temps que le sulfure de mercure, il se sublime aussi des globules de mercure.

Enfin il peut rester encore un peu de sulfate plombique, lorsque la combinaison contient de l'oxyde plombique, et que par conséquent du sulfure de plomb se trouve parmi les sulfures métalliques. Cependant la plus grande partie de l'oxyde plombique se dissout toujours.

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque en excès dans la dissolution séparée du soufre par la filtration, la coloration de la liqueur en bleu indique la présence de l'*oxyde cuivrique*.

Si l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique à une autre portion de la liqueur, et qu'il se produise ainsi un précipité blanc, qui ne disparaisse pas par l'addition d'une grande quantité d'eau, mais se dissolve dans l'ammoniaque, la combinaison contient de l'*oxyde argentique*, ce dont on peut se convaincre, dès le commencement de la recherche, quand on rend la dissolution acide en y versant de l'acide chlorhydrique.

On ajoute un peu d'acide sulfurique étendu à une autre portion de la liqueur étendue d'eau; s'il paraît un précipité blanc, la combinaison contenait de l'*oxyde plombique*, dont la présence dans des dissolutions concentrées se reconnaît également, dès le début de la recherche, en ajoutant de l'acide chlorhydrique au précipité blanc qui se forme.

On évapore une autre portion de la liqueur dans une très-petite capsule en porcelaine, afin de dissiper la plus grande partie de l'acide nitrique; après quoi on ajoute quelques gouttes d'acide chlor-

hydrique, puis beaucoup d'eau : s'il se produit ainsi un trouble laiteux, de l'*oxyde bismuthique* existait dans la combinaison.

La présence de l'*oxyde cadmique* dans la combinaison se reconnaît en traitant sur du charbon, à la flamme intérieure du chalumeau, le precipité des sulfures métalliques, mêlé avec de la soude. On aperçoit alors un enduit brun, qu'il ne faut pas confondre avec celui que les combinaisons plombiques et bismuthiques produisent dans les mêmes circonstances (p. 79).

B. La liqueur séparée du précipité des sulfures métalliques que la dissolution du sulfide hydrique a fait naître dans la dissolution rendue acide de la combinaison, est traitée de même que si le sulfide hydrique n'avait pas produit de précipité dans cette liqueur acide. Cependant on doit commencer, dans le premier cas, par examiner si elle contient encore des bases fixes. A cet effet, on en évapore quelques gouttes sur une feuille de platine, qu'on fait ensuite rougir; s'il ne reste rien, il n'y a pas de bases fixes dans la liqueur; si l'on obtient un résidu, on continue les recherches, et on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, après quoi on ajoute du sulfhydrate ammonique à la liqueur ammoniacale. On peut conclure, d'après le précipité qui se forme, qu'il existe de l'*oxyde ferrique*, de l'*oxyde ferreux*, de l'*oxyde niccolique*, de l'*oxyde cobaltique*, de l'*oxyde zincique*, de l'*oxyde manganeux* et de l'*alumine*.

On filtre le précipité obtenu, et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes de sulfhydrate ammonique. Puis, sans le détacher du filtre, on le fait digérer, dans un petit verre à essai, avec un peu d'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce que le tout n'exhale plus l'odeur du gaz sulfide hydrique; alors on filtre la liqueur, et on la chauffe avec un peu d'acide nitrique. Il ne convient pas de traiter le précipité avec le filtre par de l'acide nitrique ou de l'eau régale, au lieu d'acide chlorhydrique, attendu que l'action de ces acides sur le papier pourrait donner naissance à des matières organiques, dont la présence serait capable de modifier la manière de se comporter des réactifs avec les oxydes dissous. Si le précipité n'est pas complètement décomposé et dissous par l'acide chlorhydrique, ce qui arrive quand, parmi les sulfures métalliques précipités par le sulfhydrate ammonique, il se trouve du sulfure

de nickel ou du sulfure de cobalt, on le sépare du filtre, et on le fait digérer avec de l'acide nitrique; ou bien, après l'addition de l'acide chlorhydrique, on ajoute encore de l'acide nitrique.

Pour ce qui concerne la précipitation de l'acide niccolique au moyen du sulfhydrate ammonique dans des analyses qualitatives, je dois faire remarquer que le sulfure de nickel précipité n'est point complétement insoluble dans un excès du réactif, et que la liqueur qui le surnage conserve une légère teinte noire (p. 67). Toutefois cet effet n'a lieu que quand le sulfure de nickel se précipite seul, et non collectivement avec d'autres sulfures métalliques; car, dans ce dernier cas, le sulfhydrate ammonique le sépare en totalité.

On verse de l'ammoniaque en excès dans la liqueur acide, on recueille sur un filtre le précipité qui s'est produit, et on le lave; il peut contenir de l'*oxyde ferrique* et de l'*alumine*. S'il a une couleur blanche, il n'est composé que d'alumine seule; s'il est brun, les deux bases peuvent s'y trouver ensemble. Pour acquérir une notion certaine à cet égard, on le dissout dans un peu d'acide chlorhydrique, sans le détacher du filtre; on filtre la dissolution, et on y ajoute une dissolution de potasse pure en excès. L'oxyde ferrique est ainsi précipité, mais l'alumine reste dissoute. On verse dans la liqueur filtrée une dissolution de chlorure ammonique, qui produit un précipité blanc, lorsque la combinaison contient de l'alumine. L'oxyde ferrique trouvé peut avoir été à l'état d'oxyde ferrique ou à celui d'oxyde ferreux dans la combinaison; si, en ajoutant à la dissolution pure de cette dernière une dissolution aurique, de l'or métallique se précipite sous la forme d'une poudre brune, c'est une preuve de la présence de l'*oxyde ferreux*.

Lorsque la liqueur qu'on a séparée par la filtration du précipité auquel l'ammoniaque a donné naissance, est colorée en bleu, on peut conclure qu'elle contient de l'*oxyde niccolique*, et, si elle est faiblement rosée, admettre qu'il existe de l'*oxyde cobaltique* dans la combinaison. Au reste, l'oxyde cobaltique, même en aussi petite quantité que possible, et mêlé avec plusieurs autres oxydes, se reconnaît très-aisément au chalumeau par la propriété qu'il a de colorer le sel de phosphore et le borax en bleu intense, dans la flamme tant intérieure qu'extérieure (p. 65).

La liqueur ammoniacale est mêlée avec une dissolution de po-

tasse pure. S'il se forme ainsi un précipité vert-pomme clair, il y a de l'*oxyde niccolique* dans la combinaison. Si le précipité a une autre couleur, et qu'il brunisse par l'effet de son exposition à l'air, la combinaison contient de l'*oxyde manganeux*, de la présence duquel on peut très-aisément se convaincre par le moyen du chalumeau (p. 54).

La liqueur séparée par la filtration du précipité auquel la potasse a donné lieu est précipitée au moyen du sulfhydrate ammonique. On grille légèrement le précipité sur du charbon, au chalumeau, après quoi il est très-facile de reconnaître, à l'aide de ce dernier, s'il contient de l'*oxyde cobaltique*, de l'*oxyde zincique* et de l'*oxyde manganeux*.

C. Il reste encore à examiner la liqueur qui a été séparée par la filtration du précipité auquel le sulfhydrate ammonique avait donné lieu après la sursaturation par l'ammoniaque de la dissolution rendue acide de la combinaison. On commence par rechercher si elle contient encore des bases fixes. A cet effet, on en évapore quelques gouttes sur une feuille de platine, qu'on fait ensuite rougir; s'il ne reste rien, on n'a pas besoin de recourir à d'autre épreuve pour être certain de la non-existence de bases fixes, puisqu'il ne peut plus s'en trouver aucune en dissolution dans la liqueur; mais si l'on obtient un résidu, la liqueur peut contenir encore de la *magnésie*, de la *chaux*, de la *strontiane*, de la *baryte*, de la *soude* et de la *potasse*.

On la sursature avec de l'acide chlorhydrique, pour détruire l'excès de sulfhydrate ammonique qu'on y a ajouté; puis on la chauffe jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique, et on la sépare par la filtration du soufre très-divisé qui a été mis en évidence. Alors on verse dans la liqueur une dissolution de carbonate ammoniacal, qu'on a soin d'y mettre en excès, et l'on fait chauffer un peu le tout, afin de chasser le gaz acide carbonique libre. Le précipité qui se produit par là peut contenir de la *chaux*, de la *strontiane* et de la *baryte*.

On le dissout dans de l'acide chlorhydrique, et l'on ajoute à une partie de la dissolution une ou quelques gouttes d'acide sulfurique très-étendu, ou mieux une petite quantité d'une dissolution assez étendue de sulfate potassique. S'il se forme sur-le-champ un préci-

pité, les trois terres peuvent exister dans la liqueur; mais si la liqueur ne se trouble qu'au bout d'un certain laps de temps, elle ne contient que de la *chaux*. Dans le premier cas, on ajoute ensuite à une partie de la liqueur étendue de l'acide sulfurique également étendu, qu'on y met en très-léger excès; on chauffe le tout, et on sépare le précipité par la filtration. On verse de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée, afin de l'en sursaturer un peu, puis on y ajoute une dissolution, soit d'acide oxalique, soit d'un oxalate. Si par là on obtient, du moins au bout de quelque temps, un précité blanc, il existe de la chaux; mais s'il ne se forme pas de précipité, on doit être persuadé de l'absence de cette terre.

Le précipité déterminé par l'acide sulfurique peut être formé de *baryte* ou de *strontiane*, ou de ces deux terres, soit seules, soit même mêlées avec de la chaux, si cette dernière a trahi sa présence dans la liqueur filtrée; il est exempt de chaux, au contraire, lorsqu'on n'a point trouvé de celle-ci dans la liqueur filtrée. Pour acquérir la certitude à cet égard, on verse de l'acide silicifluorhydrique dans une autre portion de la dissolution chlorhydrique des terres. S'il se produit un précipité au bout de quelque temps, la présence de la baryte est indiquée par là. On sépare la liqueur du précipité par la filtration, et on y ajoute une dissolution de sulfate potassique. Si l'on voit paraître sur-le-champ un précipité, c'est une preuve qu'avec la *baryte* se trouvait aussi de la *strontiane*, qui existe seule ou avec de la chaux, lorsque l'acide silicifluorhydrique a constaté l'absence de la baryte.

Une autre méthode sûre pour examiner le précipité des terres alcalines qu'a produit le carbonate ammoniacal est la suivante: après avoir dissous ce précipité dans de l'acide chlorhydrique, on ajoute à une portion de la liqueur une dissolution de sulfate calcique. S'il ne se manifeste pas de trouble, même au bout d'un long espace de temps, le précipité ne contenait que de la chaux, dont on peut reconnaître immédiatement la présence, au moyen d'autres réactifs mis en contact avec d'autres portions de la liqueur. Si le sulfate calcique fait naître un précipité, les trois terres peuvent exister dans la dissolution chlorhydrique. Quand le précipité apparaît sur-le-champ, il y avait probablement de la baryte, et s'il ne survient qu'au bout de quelque temps, on est fondé

à soupçonner de la strontiane. Au moyen de l'acide silicifluorhydrique ajouté à une portion de la dissolution chlorhydrique, on acquiert la conviction de la présence ou de l'absence de la baryte; en cas de présence de cette terre, la liqueur est séparée du silicifluorure barytique (après avoir donné au précipité tout le temps nécessaire pour qu'il se dépose), ou, en son absence, la liqueur elle-même est évaporée à siccité, après qu'on y a ajouté de l'acide sulfurique : on fait dissiper autant que possible l'excès de ce dernier; l'évaporation doit avoir lieu, sur la fin, dans un creuset de platine. On traite la masse sèche par l'eau, avec laquelle on la laisse longtemps en contact, puis on filtre. Si les oxalates alcalins déterminent un précipité dans une portion de la liqueur filtrée, et que le chlorure barytique (en supposant qu'on a complètement chassé l'acide sulfurique en excès de la masse sèche) en produise également un dans une autre portion de cette même liqueur, la combinaison contenait, outre de la strontiane, de la chaux, dont l'absence est démontrée quand ni les oxalates alcalins, ni le chlorure barytique ne produisent de précipité dans la liqueur filtrée.

Quand de la chaux, de la strontiane ou de la baryte a été précipitée par le carbonate ammoniacal, il peut encore exister de la *magnésie*, de la *soude* et de la *potasse* dans la liqueur séparée du précipité par la filtration. La même chose peut avoir lieu également lorsque la dissolution du carbonate ammoniacal n'a point fait naître de précipité dans la dissolution chlorhydrique. Dans le premier cas, il ne faut pas négliger la précaution d'évaporer à siccité, sur une feuille de platine, quelques gouttes de la liqueur qu'on a séparée des carbonates terreux par la filtration, et de faire ensuite rougir la feuille, pour voir s'il reste ou non un résidu fixe ; car s'il ne reste rien, on n'a pas besoin de pousser plus loin les recherches relatives aux bases fixes. A cet égard, on doit remarquer que quand il n'existe, dans la liqueur filtrée, que des alcalis à l'état de chlorures métalliques, si l'on agit sans prudence, en évaporant quelques gouttes de la liqueur, la faible quantité des chlorures alcalins que ces gouttes contiennent peut aisément se volatiliser, ce qui n'a pas lieu aussi facilement lorsqu'on évapore avec circonspection une certaine quantité de la liqueur dans un creuset de pla-

tine, et que, sur la fin, on fait rougir le résidu, en retirant à moitié le couvercle.

Pour constater la présence des deux alcalis fixes, et aussi celle de la magnésie, on verse dans une portion de la liqueur une dissolution de phosphate sodique. Si ce réactif détermine, au bout de quelque temps, un précipité blanc, c'est bien là une preuve qu'il y a de la magnésie; mais de la potasse et de la soude peuvent exister aussi, en même temps que cette terre alcaline.

S'il n'y a point de magnésie, et que par conséquent il ne se produise pas de précipité, on évapore à siccité l'autre portion de la liqueur dans laquelle il n'a point été versé de phosphate sodique, et l'on fait rougir le résidu dans un petit creuset de porcelaine, jusqu'à ce qu'il ne se volatilise plus de sels ammoniques; puis on dissout la plus grande partie, mais non la totalité, du résidu calciné dans une très-petite quantité d'eau; on ajoute un peu d'alcool à la liqueur, et on y verse ensuite une dissolution alcoolique de chlorure platinique. S'il se produit un précipité jaune clair, c'est une preuve que la combinaison contenait de la *potasse*. Mais s'il ne se forme pas de précipité, il doit y avoir de la *soude*, pourvu qu'on se soit préalablement convaincu de l'absence de la *magnésie*, et que néanmoins on sache que la liqueur séparée des carbonates terreux par la filtration contient encore des principes constituans fixes.

Cependant, après qu'on a constaté la présence de la potasse au moyen du chlorure platinique, il peut encore y avoir avec elle de la soude. Mais cette dernière est très-facile à découvrir, même lorsque la quantité de potasse l'emporte de beaucoup sur la sienne, en soumettant ce qui reste du résidu calciné non encore examiné à l'action de la flamme du chalumeau, sur un fil de platine. Si la flamme extérieure du chalumeau prend une couleur violette, il n'existe que de la *potasse;* mais si elle devient très-jaune, il y a ou de la *soude* seulement, ou de la *soude* et de la *potasse* en même temps, ce qui résulte déjà de la réaction du chlorure platinique. Il a déjà été dit (p. 11) qu'en certaines circonstances, le fil de platine seul peut communiquer une faible teinte jaunâtre à la flamme du chalumeau.

Cependant, si la liqueur séparée des carbonates terreux par la filtration contient réellement de la magnésie, ce dont il est facile

de se convaincre par la dissolution du phosphate sodique, les opérations ultérieures de l'analyse présentent plus de difficultés. On emploie alors l'autre portion de la liqueur chlorhydrique à laquelle on n'a point ajouté de phosphate sodique. Lorsqu'on sait positivement que les bases contenues dans la substance qu'on examine y sont à l'état de chlorures métalliques ou de nitrates (ce qu'on apprend par l'autre partie de l'analyse destinée à faire trouver les acides), et lorsque, dans le cours de l'analyse elle-même, on n'a ajouté que de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide nitrique, mais point d'acide sulfurique, il n'est besoin que d'évaporer jusqu'à siccité, dans une capsule de porcelaine, la liqueur qu'on veut examiner; après quoi on fait rougir le résidu fortement et longtemps, au contact de l'air, soit dans un petit creuset de platine, soit, s'il existe des nitrates, dans un petit creuset de porcelaine. Dans le dernier cas, on peut favoriser la décomposition de l'acide nitrique en ajoutant peu à peu, et avec précaution, à la masse fondue, une petite quantité d'une matière organique quelconque, pourvu que celle-ci ne contienne pas de principes constituans fixes; il se produit ainsi une détonation. Après la calcination, on traite la masse restante par l'eau. Si, avant d'avoir été rougie, elle n'était composée que de chlorures métalliques, la calcination au contact de l'air a décomposé en partie le chlorure magnésique, et mis à nu de la magnésie, qui est combinée avec du chlorure magnésique non encore décomposé; la quantité de ce dernier est très-peu considérable lorsqu'on a fait rougir la masse sèche à plusieurs reprises, dans le creuset de platine, en ayant soin, chaque fois, de l'humecter avec un peu d'eau, et de placer sur elle un petit morceau de carbonate ammoniacal. En traitant par l'eau, la magnésie reste indissoute, tandis que les alcalis se dissolvent, à l'état de chlorures métalliques, et restent contenus dans la liqueur filtrée. Maintenant celle-ci peut contenir ou du chlorure potassique, ou du chlorure sodique, ou tous deux à la fois; on s'éclaire à cet égard en suivant la marche tracée précédemment.

Cependant si, avant de subir la calcination, la masse était composée de nitrates, l'action du feu a converti le nitrate magnésique en magnésie pure, qui n'est point dissoute par l'eau, tandis que les alcalis, à l'état de nitrites ou de carbonates, se dissolvent dans

ce liquide, et peuvent être reconnus dans la liqueur séparée de la magnésie par la filtration.

Mais lorsque, dans la substance qu'on se propose d'examiner, les bases sont combinées avec de l'acide sulfurique, l'analyse qualitative doit suivre une toute autre marche; car le sulfate magnésique ne se décompose pas plus que les sulfates alcalins par la calcination. Il est difficile, en présence de la magnésie, que les substances très-solubles contiennent d'autres combinaisons que des sulfates, des nitrates ou des chlorures métalliques. Lorsqu'il existe de l'acide sulfurique, on évapore la liqueur à siccité, et on fait rougir le résidu, afin de chasser les sels ammoniques qui ont été produits dans le cours de l'opération. Si la combinaison qu'on examine, outre des sulfates, contient encore des nitrates ou des chlorures métalliques, on ajoute un peu d'acide sulfurique à la masse rougie, et l'on dissipe la petite quantité de cet acide qu'on a mise en excès, par une légère calcination; on dissout ensuite le résidu dans de l'eau, et à la dissolution on ajoute une dissolution d'acétate barytique en excès, ce qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate barytique. La liqueur séparée de ce précipité par la filtration, contient de l'acétate barytique, qui a été mis en excès, de l'acétate magnésique, et les alcalis, quand il y en a, combinés avec de l'acide acétique. On évapore la dissolution jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu sec dans une petite capsule de porcelaine, ou mieux dans un creuset de platine, qui avait déjà servi auparavant à l'évaporation. Après la calcination, on verse de l'eau sur le résidu; du carbonate barytique et du carbonaté magnésique, ou, si la calcination a été très-forte, de la magnésie pure, restent, tandis que les alcalis, s'il s'en trouve, se dissolvent, à l'état de carbonates. Il est facile alors de constater la presence et la nature des alcalis dans la dissolution, surtout lorsqu'on les convertit en chlorures métalliques à l'aide de l'acide chlorhydrique.

D. Il est impossible, dans le cours de cette opération, de constater la présence de l'*ammoniaque*. On la reconnaît en versant de la dissolution de potasse pure sur une portion de la substance qu'il s'agit d'examiner, et chauffant un peu le tout : une odeur ammoniacale se dégage alors, et une baguette de verre trempée dans l'a-

cide chlorhydrique, qu'on tient sur la surface du liquide, donne lieu à des nuages blancs.

2. *Marche de l'analyse pour trouver les acides.*

On commence par verser de l'acide chlorhydrique étendu dans une portion de la dissolution concentrée de la combinaison, afin de se convaincre, par l'effervescence qui a lieu, de la présence de l'*acide carbonique* ou du *soufre*. Si le gaz qui se dégage en faisant effervescence n'a point d'odeur, c'est de l'*acide carbonique;* s'il exhale celle bien connue du *sulfide hydrique,* la combinaison contient du *soufre*, à l'état de sulfure métallique. Au reste, il peut y avoir aussi, dans ce dernier cas, de l'acide carbonique, dont on constate la présence par les opérations subséquentes de l'analyse.

On verse une dissolution de chlorure barytique dans une autre portion de la dissolution de la combinaison, qui doit être neutre, ou du moins ne pas être acide. Au lieu d'une dissolution de chlorure barytique, on en prend une de nitrate barytique, si la combinaison contient de l'oxyde plombique, de l'oxyde argentique ou de l'oxyde mercureux. Se produit-il ainsi un précipité, il peut y avoir dans la combinaison de l'*acide sulfurique*, de l'*acide phosphorique*, de l'*acide arsenique*, ou aussi de l'*acide borique*. Lors même qu'il existe de l'*acide carbonique*, cet acide donne également lieu à un précipité par l'addition d'une dissolution de chlorure barytique.

On ajoute ensuite au précipité de l'acide chlorhydrique étendu, ou, si l'on s'est servi du nitrate barytique, de l'acide nitrique étendu. Si, après l'addition d'une suffisante quantité d'eau, cet acide dissout complètement le précipité déterminé par le sel barytique, c'est une preuve que la combinaison ne contient pas d'acide sulfurique. Si le précipité se dissout avec effervescence, et qu'il ne reparaisse point lorsque la dissolution acide, qui ne doit cependant contenir que le moins possible d'acide libre, est soumise à l'ébullition et saturée avec de l'ammoniaque, le précipité auquel le sel barytique a donné naissance n'est produit que par de l'*acide carbonique,* dont la présence avait d'ailleurs été déjà constatée auparavant. Cependant si la dissolution du sel barytique avait préci-

pité aussi de l'*acide borique*, le borate barytique ne peut point, dans la plupart des cas, être précipité d'une dissolution acide par l'ammoniaque, attendu qu'il est soluble dans de petites quantités de dissolutions de sels ammoniques, de chlorure barytique et autres sels.

Si le précipité se dissout avec effervescence dans l'acide, et qu'il reparaisse par la saturation de la liqueur avec de l'ammoniaque, il existait de l'acide carbonique, avec un ou plusieurs des acides qui viennent d'être nommés. Cependant, quoique cet effet n'ait point lieu, il peut encore y avoir, dans la combinaison, de l'*acide phosphorique*, de l'*acide arsenique*, ou même, quoique ce soit invraisemblable, de l'*acide borique*.

La présence de l'*acide arsenique* se reconnaît au moyen de la dissolution du sulfide hydrique. Nul oxyde métallique ne saurait, par sa présence, masquer la couleur du précipité produit par ce réactif; car, lorsque de l'acide arsenique existe, il ne peut y avoir avec lui que des alcalis, cet acide formant avec les terres et les oxydes métalliques des combinaisons qui sont insolubles dans l'eau, à moins qu'elles ne contiennent un excès d'acide. Il est plus facile encore de se convaincre de la présence de l'acide arsenique avec le secours du chalumeau.

Celle de l'*acide borique* se reconnaît en ajoutant à la combinaison de l'acide sulfurique et de l'alcool, et mettant le feu à ce dernier, qui brûle alors avec une flamme verdâtre.

Celle de l'*acide phosphorique* est beaucoup plus difficile à découvrir. Après s'être convaincu de l'absence de l'acide arsenique et de l'acide borique, on démontre la présence de l'acide phosphorique à l'aide du précipité qu'une dissolution de chlorure barytique ou de chlorure calcique fait naître dans la dissolution concentrée de la combinaison, précipité qui disparaît par l'addition de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique, et qui reparaît par la saturation de la liqueur avec de l'ammoniaque. Mais si les acides précédens, soit tous, soit un seul ou quelques-uns d'entre eux, existent, il faut s'y prendre d'une autre manière pour constater la présence ou l'absence de l'acide phosphorique.

Si, parmi ces acides, il n'y a que de l'acide arsenique, on le sépare à l'aide de la dissolution du sulfide hydrique, dont on ajoute

une assez grande quantité pour que la liqueur, préalablement rendue acide, exhale fortement l'odeur du sulfide hydrique; après quoi on fait bouillir le tout, et on sépare, par la filtration, le sulfure d'arsenic qui s'est produit. On peut alors reconnaître la présence ou l'absence de l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée et totalement débarrassée de sulfide hydrique, en y versant, après l'avoir saturée, une dissolution de chlorure barytique ou de chlorure calcique. Si cependant il existe de l'acide borique, on peut déjà reconnaître la présence de l'acide phosphorique à ce que le précipité déterminé par la dissolution de chlorure barytique ou de chlorure calcique ne disparaît point par l'addition d'une très-grande quantité d'eau, et n'est pas non plus soluble dans de très-petites quantités de dissolutions de sels ammoniques, de chlorure barytique, de chlorure calcique et d'autres sels, ce qui arriverait s'il n'y avait que de l'acide borique.

Le plus sûr moyen souvent de découvrir la présence de l'acide phosphorique après qu'on a séparé l'acide arsenique, est de recourir à une dissolution de nitrate argentique, en observant les précautions indiquées (p. 223). Il importe surtout, après avoir écarté l'acide arsenique, de débarrasser complètement la liqueur du sulfide hydrique, parce que, sans cela, l'addition d'une dissolution de nitrate argentique pourrait faire naître un précipité noir, de sulfure d'argent.

Lorsqu'une dissolution de chlorure barytique a produit, dans la dissolution concentrée de la combinaison, un précipité que l'addition d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique ne fait point disparaître, ou ne dissout qu'en partie, la combinaison contient de l'*acide sulfurique*. En traitant ensuite comme il vient d'être dit la liqueur séparée du sulfate barytique par la filtration, on constate si, en même temps que cet acide, il y avait aussi de l'acide arsenique, de l'acide phosphorique ou de l'acide borique.

On reconnaît la présence d'une *combinaison de chlore* lorsqu'une dissolution de nitrate argentique, versée dans celle de la substance qu'on examine, détermine un précipité blanc qui ne disparaît point par l'acide nitrique étendu.

Enfin on acquiert la conviction de la présence de l'*acide nitrique* en projetant un peu de la combinaison sur des charbons ardens, ce

qui donne lieu à un bruit de détonation lorsque cet acide existe. On peut également recourir ici aux autres méthodes qui ont été indiquées p. 198 pour découvrir l'acide nitrique.

CHAPITRE IX.

MARCHE A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DES COMBINAISONS COMPOSÉES QUI SONT OU SOLUBLES SEULEMENT EN PARTIE, OU TOUT-A-FAIT INSOLUBLES DANS L'EAU, MAIS SOLUBLES DANS LES ACIDES, ET DONT LES PRINCIPES CONSTITUANS SE TROUVENT COMPRIS PARMI LES SUBSTANCES INSCRITES AU TABLEAU DE LA PAGE 536.

Parmi ces combinaisons, se rangent celles qui ont été désignées p. 547. On peut également examiner de la même manière tous les alliages contenant les métaux des bases qui ont été indiquées p. 536.

On traite d'abord par l'eau la combinaison qu'il s'agit d'examiner. Si elle se dissout en partie, on soumet la dissolution aux recherches prescrites dans le chapitre précédent. Si elle ne se dissout point dans l'eau, on la dissout dans de l'acide chlorhydrique, ou quand elle contient soit de l'oxyde plombique, soit de l'oxyde argentique, ou de l'oxyde mercureux, dans de l'acide nitrique. On aide à l'action de ces acides par la chaleur, surtout quand il existe des sulfures métalliques. Dans ce cas, on peut fréquemment aussi recourir avec beaucoup d'avantage à l'eau régale, qui, ainsi qu'il a déjà été dit p. 474, attaque même les combinaisons sur lesquelles l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique seuls sont sans action.

La portion de la combinaison qui reste quand l'eau ne dissout celle-ci qu'en partie est traitée de la même manière que les substances tout-à-fait insolubles dans l'eau.

Les alliages sont pour la plupart solubles dans l'acide nitrique. Quelques-uns, en petit nombre, se dissolvent aussi dans l'acide chlorhydrique. D'autres encore ne sont dissous que par l'eau régale. C'est ce qu'on reconnaît d'après la solubilité des métaux isolés dans les divers acides, sujet dont il a été traité au chapitre troisième de la première partie de ce volume.

1. *Marche de l'analyse pour trouver les bases.*

La marche de l'analyse pour trouver les bases dans la dissolution acide, ressemble, sous beaucoup de rapports, à celle que j'ai tracée, dans le huitième chapitre, pour l'analyse des combinaisons solubles dans l'eau. Cependant elle offre quelques modifications, parce que, dans le cas supposé précédemment, il n'était point nécessaire d'avoir égard à des terres et à des oxydes métalliques proprement dits, lorsqu'il existait de l'acide phosphorique, de l'acide arsenique, de l'acide carbonique et même, dans certains cas, de l'acide borique, et parce qu'en la présence de ces derniers acides l'absence des terres et des oxydes métalliques était déjà suffisamment démontrée par l'insolubilité dans l'eau des combinaisons auxquelles ces substances donnent lieu en s'unissant ensemble. Par la même raison, il n'était pas nécessaire non plus d'aller à la recherche du soufre, lorsqu'il existait des oxydes métalliques proprement dits dans la combinaison.

A. On ajoute à la dissolution acide une dissolution de sulfide hydrique, et le précipité résultant de là est traité ensuite par le sulfhydrate ammonique de la manière qui a été indiquée p. 560. S'il y a de l'acide arsenique dans la combinaison, cet acide est également précipité par la dissolution de sulfide hydrique, et le sulfure d'arsenic produit se dissout aussi dans le sulfhydrate ammonique. Lorsqu'il existe en même temps de l'*oxyde stannique* et de l'*oxyde antimonique*, il est souvent difficile de reconnaître avec certitude la présence de ces trois substances. Celle de l'acide arsenique se découvre aisément alors, en traitant la combinaison avec de la soude, au chalumeau, sur du charbon. Celle de l'oxyde antimonique est dévoilée par la couleur tirant sur le jaune orangé du précipité qui a lieu quand on décompose par l'acide chlorhydrique étendu la dissolution étendue d'eau des sulfures métalliques dans le sulfhydrate ammonique. Mais, en présence de ces deux substances, il est plus difficile de déterminer s'il existe ou non de l'oxyde stannique. Le mieux alors est de faire sécher les sulfures métalliques que l'acide chlorhydrique étendu a précipités de la dissolution étendue d'eau dans le sulfhydrate ammonique, puis de les

chauffer fortement, et, autant que possible, à l'abri du contact de l'air, dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, opération pendant laquelle il se sublime du sulfure d'arsenic et du soufre, et reste du sulfure d'étain et du sulfure d'antimoine au minimum de sulfuration. On dissout ce résidu dans de l'acide chlorhydrique concentré, avec le secours de la chaleur. La dissolution, étendue d'eau, contient alors de l'oxyde antimonique, et aussi de l'oxyde stanneux, s'il y avait de l'oxyde stannique dans la combinaison; la présence de ce dernier est ensuite facile à constater par la dissolution d'or.

Si les sulfures métalliques précipités de la dissolution acide de la combinaison par celle du sulfide hydrique ne sont pas dissous entièrement, ou même ne le sont pas du tout, par le sulfhydrate ammonique, il peut encore exister dans la combinaison de l'*oxyde cadmique*, de l'*oxyde plombique*, de l'*oxyde bismuthique*, de l'*oxyde cuivrique*, de l'*oxyde argentique*, de l'*oxyde mercureux* et de l'*oxyde mercurique*. On reconnaît ces métaux de la même manière précisément que celle qui a été indiquée dans le chapitre précédent (p. 561).

B. La liqueur séparée du précipité auquel la dissolution du sulfide hydrique a donné lieu est ensuite traitée comme il a été dit dans le chapitre précédent, afin de s'assurer si elle contient encore des bases fixes. Si elle en contient, on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, puis on ajoute du sulfhydrate ammonique. Le précipité qui résulte de là peut être dû à la présence de l'*oxyde ferrique*, de l'*oxyde ferreux*, de l'*oxyde niccolique*, de l'*oxyde cobaltique*, de l'*oxyde zincique*, de l'*oxyde manganeux* et de l'*alumine*; mais il peut aussi se trouver dans ce précipité de la *magnésie*, de la *chaux*, de la *strontiane* ou de la *baryte*, lorsque ces bases sont combinées avec de l'acide phosphorique ou de l'acide borique. On traite d'abord ce précipité presque de la manière qui a été indiquée, dans le chapitre précédent, pour la recherche des bases précipitées en pareille circonstance. On le fait digérer avec de l'acide chlorhydrique ou de l'eau régale, et, dans le premier cas, on chauffe la dissolution filtrée avec de l'acide nitrique.

Ensuite on verse dans la liqueur de l'acide sulfurique étendu. Si elle contient de la *strontiane* et de la *baryte*, ces bases se préci-

pitent complètement, sinon de suite, du moins au bout de quelque temps, à l'état de sulfates barytique et strontianique. La *chaux* se précipite aussi en partie, lorsqu'elle est abondante et que la dissolution n'est pas trop étendue. On réunit le précipité sur un filtre, sans le laver, puis on le traite par une grande quantité d'eau; lorsque celle-ci n'en dissout rien, il ne peut contenir que des sulfates strontianique et barytique; mais s'il se dissout en partie, de la chaux peut s'y trouver avec la baryte et la strontiane. Il est facile de constater la présence de cette chaux dans la liqueur filtrée, en y versant la dissolution d'un oxalate. Le résidu non dissous, qui peut consister en sulfates barytique et strontianique, est ensuite traité par une dissolution de carbonate potassique ou sodique, ainsi qu'il a été dit dans le chapitre précédent (p. 566).

La liqueur acide séparée des sulfates terreux par la filtration est sursaturée avec de l'ammoniaque. Ce réactif en précipite principalement de l'*oxyde ferrique* et de l'*alumine;* mais il y fait naître aussi un précipité de *magnésie*, lorsque la liqueur contient de l'acide phosphorique. On traite le précipité par une dissolution de potasse pure, avec laquelle on le fait bouillir, ce qui laisse de côté l'oxyde ferrique et la magnésie, et les dépouille en grande partie de leur acide phosphorique, tandis que l'alumine se dissout, et peut être précipitée de la liqueur par une dissolution de chlorure ammonique. Le chalumeau fait aisément reconnaître la présence de l'oxyde ferrique dans le résidu qui ne s'est point dissous; mais celle de la magnésie est plus difficile à constater. C'est pourquoi il faut dissoudre ce résidu dans de l'acide chlorhydrique, et sursaturer la dissolution acide avec de l'ammoniaque, qui précipite l'oxyde ferrique, mais laisse la plus grande partie de la magnésie dans la dissolution, où l'on peut la découvrir à l'aide de différens réactifs (p. 35); cependant il est plus convenable, dans ce cas, de séparer la magnésie de l'oxyde ferrique, au moyen de la dissolution d'un succinate; pour cela, on sature la liqueur avec de l'ammoniaque, et l'on y ajoute un très-léger excès de cet alcali, de manière toutefois que la plus grande partie de l'oxyde ferrique reste dissoute; après quoi, au moyen d'un succinate alcalin, on précipite l'oxyde ferrique, à l'état de succinate ferrique. La liqueur filtrée

contient alors la totalité de la magnésie qui était associée à l'oxyde ferrique.

La liqueur séparée par la filtration du précipité auquel la sursaturation avec de l'ammoniaque a donné lieu, et qui peut contenir de l'oxyde ferrique, de l'alumine et de la magnésie, est elle-même susceptible de tenir en dissolution de l'*oxyde nicolique*, de l'*oxyde cobaltique*, de l'*oxyde manganeux* et de l'*oxyde zincique*. On la traite exactement comme il a été dit dans le chapitre précédent, p. 564.

C. La liqueur séparée par la filtration du précipité que le sulfhydrate ammonique a produit dans la dissolution préalablement sursaturée avec de l'ammoniaque, est d'abord examinée dans la vue de découvrir si elle contient encore des principes constituans fixes; et si l'on reconnaît qu'il y en a réellement, on la traite de même que la liqueur correspondante dans le chapitre précédent, p. 565. A cet égard je ferai encore remarquer qu'à peine est-il nécessaire d'aller à la recherche de la présence des *alcalis*, puisque ceux-ci forment, avec les acides dont il s'agit, des sels qui sont solubles dans l'eau.

2. *Marche de l'analyse pour trouver les acides.*

Quelques-uns de ces acides sont beaucoup plus difficiles à découvrir dans les combinaisons dont il est question ici que dans celles qui sont solubles dans l'eau.

La présence de l'*acide carbonique* dans toutes, et celle du *soufre* dans quelques-unes de ces substances, se reconnaît à l'effervescence qui a lieu quand on verse de l'acide chlorhydrique étendu sur une certaine quantité de la combinaison. Si le gaz qui se dégage avec effervescence n'a point d'odeur, la combinaison ne contient que de l'acide carbonique; mais si ce gaz exhale l'odeur du sulfide hydrique, il peut y avoir en même temps du soufre et de l'acide carbonique dans la combinaison. En pareil cas, on examine si le gaz qui se dégage contient de l'acide carbonique. A cet effet, on introduit la combinaison qu'on veut essayer dans un verre clos avec un bouchon que traverse un petit tube à dégagement courbé deux fois à angle droit; on verse dessus de l'acide chlorhydrique étendu, et on fait passer le gaz à travers une dissolution de chlorure bary-

tique ou de chlorure calcique à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque, ou peut-être mieux à travers de l'eau de chaux. Si le courant de ce gaz produit un précipité blanc, qui se dissolve avec effervescence dans l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique est contenu dans la combinaison. Il est nécessaire, dans cette expérience, de tenir la liqueur à l'abri du contact de l'air.

Une portion de la combinaison est dissoute dans de l'acide chlorhydrique, ou, s'il existe soit de l'oxyde argentique, soit de l'oxyde mercureux ou de l'oxyde plombique, dans de l'acide nitrique. On étend d'eau la dissolution, et on y ajoute une dissolution soit de chlorure barytique, soit de nitrate barytique, si l'on a employé de l'acide nitrique au lieu d'acide chlorhydrique. Lorsqu'il se produit ainsi un précipité blanc, on conclut que la combinaison contient de l'*acide sulfurique*. Si, en faisant chauffer une partie de cette combinaison avec de l'acide nitrique, une réaction a lieu, avec dégagement de vapeurs rutilantes d'acide nitreux et séparation de soufre, et qu'ensuite la liqueur, étendue d'eau, puis filtrée, donne un précipité par l'addition d'une dissolution de nitrate barytique, la substance qu'on examine est un *sulfure métallique*. Quand le soufre est combiné avec du mercure, au lieu d'acide nitrique il faut prendre de l'eau régale : dans ce cas il ne se dégage point d'acide nitreux, mais du chlore (Comparez ce qui a été dit dans le sixième chapitre, p. 548).

On dissout une partie de la combinaison dans de l'acide nitrique, à froid, s'il est possible ; et, après avoir étendu d'eau la dissolution, on y verse une petite quantité d'une dissolution de nitrate argentique. S'il se produit ainsi un précipité blanc caillebotté, la combinaison est un *chlorure métallique*. Comme le chlorure mercureux n'est point soluble dans l'acide nitrique, et qu'il ne se dissout que dans l'eau régale, on est obligé, s'il existe, de traiter une partie de la combinaison avec de la dissolution de potasse, en suivant la marche qui a été tracée p. 553.

Ensuite on examine si la combinaison, sur laquelle on verse de l'acide sulfurique et de l'alcool, après quoi on met le feu à ce dernier, communique à la flamme la couleur verte qui trahit la présence de l'*acide borique*.

On découvre l'*acide nitrique* en projetant une partie de la combinaison sur des charbons ardens.

La présence de l'*acide arsenique* se constate à l'aide du chalumeau.

La présence de l'*acide phosphorique* est très-difficile à découvrir dans ces combinaisons. On essaie la substance au chalumeau, suivant l'indication de Berzelius (p. 230), après s'être convaincu de l'absence de l'acide arsenique, de l'acide sulfurique et du soufre; selon celle de Fuchs, après avoir constaté l'absence de l'acide borique.

La découverte de cet acide par la voie humide présente des difficultés.

Si les bases de la combinaison qu'on examine ne consistent qu'en des oxydes métalliques qui soient précipités de la dissolution acide par la dissolution du sulfide hydrique, la liqueur séparée par la filtration du précipité auquel ce réactif a donné naissance est soumise au traitement indiqué p. 227, pour constater si elle contient de l'acide phosphorique; mais il faut auparavant la débarrasser du sulfide hydrique en la chauffant. Il va sans dire que, quand on se propose d'y découvrir l'acide phosphorique par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique, on doit dissoudre la combinaison dans l'acide nitrique et non dans l'acide chlorhydrique. Si l'on précipite l'acide phosphorique par une dissolution de chlorure calcique ou de chlorure barytique, après avoir préalablement rendu la liqueur ammoniacale, il faut toujours se convaincre que le précipité qui a eu lieu est réellement du phosphate calcique ou barytique. A cet effet, on recherche s'il contient de l'acide borique; puis on constate la présence de l'acide phosphorique au moyen du chalumeau.

Lorsqu'au contraire les bases consistent en oxydes métalliques susceptibles d'être précipités par le sulfhydrate ammonique de la dissolution acide rendue ammoniacale, par conséquent en oxyde ferrique, oxyde ferreux, oxyde niccolique, oxyde cobaltique, oxyde zincique ou oxyde manganeux, on commence par verser, dans la liqueur séparée par la filtration du précipité auquel ce réactif a donné naissance, de l'acide chlorhydrique étendu, avec lequel on la laisse en digestion jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique; après quoi on la filtre, pour la débarrasser du soufre qui s'est séparé, et on la traite de la même ma-

nière. A peine est-il nécessaire de faire remarquer qu'on doit toujours prendre de l'acide nitrique, et non de l'acide chlorhydrique, quand on veut employer une dissolution de nitrate argentique.

Si les bases sont de l'alumine, de la magnésie, de la chaux, de la strontiane et de la baryte, la découverte de l'acide phosphorique est difficile, surtout lorsqu'il existe en même temps des oxydes métalliques qui ne puissent être précipités que par le sulfhydrate ammonique. Lorsqu'au contraire ces terres sont seules, ou associées avec des oxydes métalliques susceptibles d'être précipités de la dissolution acide par celle du sulfide hydrique, on peut trouver l'acide phosphorique en procédant de la manière suivante : Après avoir débarrassé la dissolution acide, par le moyen de celle du sulfide hydrique, des oxydes métalliques que ce réactif a le pouvoir d'en séparer, on la sursature avec de l'ammoniaque. Les terres sont précipitées par là, quand elles sont combinées avec de l'acide phosphorique. S'il n'y avait que de la chaux, de la strontiane et de la baryte, leur précipitation par l'ammoniaque est une preuve de la présence de l'acide phosphorique ; il suffit seulement de constater l'absence de l'acide borique dans le précipité, et de se convaincre, au moyen du chalumeau, qu'il existe de l'acide phosphorique. S'il y a aussi de la magnésie, l'ammoniaque la précipite également en présence de l'acide phosphorique, lors même que la liqueur contient assez de chlorure ammonique pour que, s'il ne s'y trouvait pas d'acide phosphorique, la magnésie ne pût point être précipitée par l'ammoniaque. L'alumine est précipitée aussi, mais sa précipitation par l'ammoniaque n'est point une preuve de la présence de l'acide phosphorique; il faut, pour reconnaître si elle en contient, soumettre le précipité au traitement qui a été exposé p. 226.

Mais si ces terres sont accompagnées, dans la substance qu'on examine, d'oxyde ferrique, d'oxyde ferreux, d'oxyde niccolique, d'oxyde cobaltique, d'oxyde zincique ou d'oxyde manganeux, et qu'il existe en même temps qu'elles d'autres oxydes métalliques qui soient précipitables de la dissolution acide par celle du sulfide hydrique, l'expérience doit être faite alors d'une toute autre manière. On dissout la substance qu'il s'agit d'examiner dans de

l'acide nitrique, ou, si l'on ne se propose pas d'employer une dissolution argentique pour la recherche de l'acide phosphorique, dans de l'acide chlorhydrique; puis, au moyen de la dissolution du sulfide hydrique, on précipite les oxydes métalliques susceptibles de l'être par ce réactif; la liqueur filtrée est chauffée ensuite jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique, après quoi on y verse de l'acide sulfurique étendu, qui précipite la baryte et la strontiane. La chaux peut également être précipitée par là, lorsqu'on ajoute encore une suffisante quantité d'alcool. On filtre la liqueur, pour la séparer du précipité qui s'est produit, et dans le cas où il s'est précipité aussi de la chaux, on la chauffe jusqu'à ce que tout l'alcool soit dissipé. Si alors il n'y a ni magnésie, ni alumine, mais seulement des oxydes métalliques précipitables par le sulfhydrate ammonique, on rend la liqueur ammoniacale, on précipite les oxydes au moyen de ce réactif, et l'acide phosphorique se découvre, dans la liqueur filtrée, en suivant la marche qui a été tracée. Mais s'il y a en même temps de la magnésie et de l'alumine, sans ajouter de sulfhydrate ammonique à la liqueur, on y verse une dissolution de potasse pure en excès, et on fait bouillir le tout. L'oxyde ferreux, l'oxyde niccolique, l'oxyde cobaltique, l'oxyde manganeux et la magnésie se précipitent, à la vérité, dans la plupart des cas, avec de petites quantités d'acide phosphorique; cependant la plus grande partie de ce dernier se trouve encore contenue dans la liqueur filtrée, où l'on peut la découvrir en sursaturant un peu la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, et y versant ensuite une dissolution de chlorure barytique, qui produit un précipité de sulfate barytique, si l'on a préalablement ajouté de l'acide sulfurique pour opérer la précipitation de la baryte, de la strontiane ou aussi de la chaux; on sépare ce précipité par la filtration; après quoi, de l'ammoniaque, versée dans la liqueur filtrée, en détermine un de phosphate barytique.

Mais s'il y a de l'oxyde zincique et de l'alumine, l'acide phosphorique, quand il existe, se dissout, avec ces bases, dans la potasse pure. S'il n'y a que de l'oxyde zincique seul, on le précipite de la dissolution dans la potasse par le moyen du sulfhydrate ammonique, et l'on constate ensuite la présence de l'acide phospho-

rique dans la liqueur filtrée. Si la dissolution alcaline ne contient que de l'alumine, alors on découvre la présence de l'acide phosphorique en suivant la marche qui a été tracée p. 226. Mais si les deux bases existent ensemble, on ajoute du sulfhydrate ammonique à la dissolution dans la potasse; ce réactif ne précipite que l'oxyde zincique seul, à l'état de sulfure de zinc; l'alumine reste dissoute avec l'acide phosphorique, si la potasse se trouve en quantité suffisante. Après avoir détruit le sulfhydrate ammonique dans la liqueur séparée du sulfure de zinc par la filtration, on y constate la présence de l'acide phosphorique et de l'alumine en suivant la méthode décrite p. 226.

L'analyse des combinaisons oxydées insolubles dans l'eau peut être rendue beaucoup plus facile en mêlant la substance qu'on veut examiner avec trois ou quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique, et faisant fondre le mélange dans un creuset de platine, qui est préférable à tout autre pour cela. La fusion exige une chaleur plus forte que celle qu'on peut produire avec une lampe à esprit de vin à double courant d'air, et il faut recourir au feu de charbon pour l'opérer. La masse étant fondue, on la laisse long-temps en digestion avec de l'eau; puis on recueille sur un filtre la portion qui ne s'est pas dissoute, et on la lave.

Cette méthode a le grand avantage de faire obtenir les acides séparés des bases dans la dissolution. La portion non dissoute se compose des bases; celles-ci y sont à l'état ou de carbonates, comme les terres alcalines, ou de simples oxydes métalliques, ou même quelquefois ramenées à l'état métallique, ainsi qu'il arrive aux oxydes argentique et aurique. Dans cette fusion, on n'emploie pas un creuset de platine, attendu qu'il serait attaqué par les métaux; il faut prendre un creuset de porcelaine, qui est celui qui présente le plus de sécurité, même dans le cas de présence d'oxyde plombique, d'oxyde bismuthique ou d'autres oxydes métalliques facilement réductibles.

On fait digérer et dissoudre dans de l'acide chlorhydrique la portion qui ne s'est point dissoute. Il est mieux de faire sécher un peu le précipité, pour pouvoir le séparer autant que possible du

filtre, et de le dissoudre dans l'acide sans le papier, que de le mettre digérer avec ce dernier dans l'acide chlorhydrique. Cette précaution devient surtout nécessaire, lorsqu'au lieu d'acide chlorhydrique on emploie de l'acide nitrique, c'est-à-dire quand il existe des oxydes qui ne sont solubles que dans ce dernier.

La dissolution des bases dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique, est traitée, pour les découvrir, précisément d'après la méthode que j'ai exposée en détail (p. 559); car, comme ces bases sont complètement séparées de tous les acides, tels qu'acide phosphorique, acide arsenique et acide borique, avec lesquels elles formaient des combinaisons insolubles dans l'eau, leur détermination ne présente aucune difficulté, et l'on suit pour cela la marche que j'ai tracée.

L'alumine seule, si elle se trouve parmi les bases, peut, après que la combinaison a été fondue avec du carbonate alcalin, passer dans la dissolution aqueuse de la masse fondue. Il faut, en outre, remarquer que s'il existait des oxydes de mercure dans les substances à examiner, on ne devrait pas fondre celles-ci avec du carbonate alcalin, parce que, comme on sait, le mercure est volatil.

La dissolution aqueuse de la masse fondue avec le carbonate alcalin contient les acides de la combinaison, savoir : l'*acide sulfurique*, l'*acide phosphorique*, l'*acide arsenique*, l'*acide borique*, et de plus le *chlore*. Les acides sont unis à l'alcali, et le chlore l'est au métal de cet alcali. La liqueur contient en outre l'excès de carbonate alcalin. Il est très-facile de constater la présence ou l'absence de ces acides : on n'a qu'à suivre la marche tracée p. 571. Cependant il ne faut pas oublier que la dissolution contient du carbonate alcalin libre.

S'il y avait de l'alumine dans la substance mise à l'essai, elle a passé, comme j'en ai déjà fait la remarque, dans la dissolution alcaline des acides. Lorsqu'on sature peu à peu cette dissolution avec un acide, on observe, quand elle contient de l'alumine, un précipité qui se redissout dans un excès de l'acide employé. Qu'alors on vienne à verser de l'ammoniaque dans la liqueur acide, l'alumine se précipite (combinée avec l'acide phosphorique ou l'acide arsenique, si ces acides existaient).

La présence de l'*acide nitrique* et celle de l'*acide carbonique* ne peuvent point être reconnues en donnant cette marche à l'analyse: le premier, parce qu'il se décompose pendant la fusion avec le carbonate alcalin, l'autre, parce qu'on a dû employer un excès de carbonate alcalin pour opérer cette fusion. On les constate donc dans d'autres portions de la substance à examiner.

Si cette substance se compose de *sulfures métalliques* insolubles dans l'eau, on peut la traiter d'une manière analogue. On la réduit en poudre fine, on la mêle avec le double de son poids de carbonate potassique ou sodique et le quadruple de nitrate potassique ou sodique; on fait fondre le mélange dans un petit creuset de porcelaine, et, comme l'addition du nitrate alcalin rend la substance facile à fondre, on expose le tout à la flamme d'une lampe à esprit de vin à double courant d'air. Lorsqu'ensuite on traite la masse fondue par l'eau, celle-ci dissout du sulfate alcalin, le carbonate mis en excès, peut-être aussi un peu de nitrate et de nitrite, laissent pour résidu les métaux, à l'état d'oxydes. Cette méthode présente parfois des avantages, dans la décomposition des sulfures métalliques; cependant elle n'est point préférable à la méthode ordinaire de traiter ceux-ci par l'acide nitrique ou l'eau régale. Elle convient surtout lorsqu'au nombre des sulfures il se trouve du sulfure de plomb.

Les *alliages* doivent toujours être traités à la manière ordinaire, par l'acide nitrique ou l'eau régale. Les arséniures métalliques sont les seuls pour l'analyse qualitative desquels il y ait de l'avantage à se servir d'un mélange de carbonate et de nitrate alcalins. Quand on traite la masse fondue par l'eau, celle-ci dissout, outre le carbonate, du nitrate, du nitrite et de l'arséniate alcalins. Les métaux restent à l'état d'oxydes, tout-à-fait dégagés d'acide arsenique, et dès lors faciles à examiner.

CHAPITRE X.

MARCHE A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DES COMBINAISONS COMPOSÉES QUI SONT TOTALEMENT OU DU MOINS EN GRANDE PARTIE INSOLUBLES DANS L'EAU ET DANS LES ACIDES, ET DONT LES PRINCIPES CONSTITUANS SE TROUVENT COMPRIS PARMI LES SUBSTANCES INSCRITES AU TABLEAU DE LA PAGE 536.

Si, après avoir traité la combinaison sur laquelle on opère, d'abord avec de l'eau, puis avec un acide, il reste encore un résidu insoluble, celui-ci ne peut être composé principalement que des substances dont il a été question dans le septième chapitre, p. 555, savoir de *sulfate barytique*, de *sulfate strontianique*, de *sulfate calcique*, de *sulfate plombique* et de *chlorure argentique*.

On fond la combinaison avec à peu près le double ou le triple de son poids de carbonate sodique sec. Si l'on sait qu'elle ne contient pas de chlorure argentique, l'opération peut être faite dans un creuset en platine; mais lorsqu'il y a du sulfate plombique dans la substance, il faut aussi être circonspect dans l'emploi de ce creuset, et ne le faire rougir que faiblement. La plupart du temps il n'est pas aussi avantageux de recourir à un petit creuset en porcelaine, par les motifs qui ont été indiqués p. 583. Cependant c'est toujours d'un creuset en porcelaine qu'on doit se servir quand il y a du chlorure argentique. Après le refroidissement, on verse de l'eau sur la masse fondue, qu'on laisse s'y ramollir ; puis on la fait digérer avec une plus grande quantité d'eau, et on filtre pour séparer ce qui ne s'est point dissous. Alors on sursature la liqueur claire avec de l'acide nitrique. On reconnaît la présence de l'acide sulfurique en versant une dissolution de nitrate barytique dans une portion de cette liqueur ; et celle du chlorure sodique, si la combinaison contenait du chlorure argentique, en ajoutant à une autre portion du cette même liqueur une dissolution de nitrate argentique.

Le résidu ne peut être composé que de carbonates barytique, strontianique, calcique et plombique : il peut aussi contenir de l'argent métallique, s'il y avait du chlorure argentique. L'argent est sous la forme d'un grain métallique, au fond du creuset, lors-

qu'on a employé une chaleur extrêmement forte pour opérer la fusion; si la chaleur a été moins forte, de manière que le tout n'ait pas pu fondre d'une manière régulière, l'argent reste à l'état de division extrême lorsqu'on traite la masse par l'eau. On dissout le résidu dans de l'acide nitrique; cependant, lorsqu'il n'existe pas d'argent ni de carbonate plombique, il vaut mieux prendre pour cela de l'acide chlorhydrique. On verse de l'acide chlorhydrique étendu dans une petite partie de la dissolution, pour voir si elle contient de l'oxyde argentique; si l'on en découvre, on sépare, par la filtration, le chlorure argentique qui s'est produit, et l'on verse de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée; quand on voit se former un précipité blanc, il prouve la présence de l'oxyde plombique.

Lorsque la combinaison contient de l'oxyde argentique et de l'oxyde plombique, on traite la plus grande partie de la dissolution par la dissolution de sulfide hydrique, afin de précipiter ces deux bases. La liqueur séparée du précipité par la filtration, et qui peut contenir encore de la chaux, de la strontiane et de la la baryte, est mêlée avec de l'acide silicifluorhydrique. Si l'on voit paraître au bout de quelque temps un précipité, il annonce la présence de la baryte. On sépare la liqueur de ce précipité, et si une dissolution de sulfate potassique ou l'acide sulfurique fort étendu y fait naître sur-le-champ un précipité, on conclut que de la strontiane s'y trouve, soit seule, soit associée avec de la chaux. Afin de déterminer lequel de ces deux cas a lieu, on réunit le sulfate strontianique sur un filtre, s'il en a paru, et l'on sature la liqueur avec de l'ammoniaque; quand la dissolution d'un oxalate, qu'on y fait alors tomber goutte à goutte, détermine un précipité blanc, c'est une preuve qu'il existe encore de la chaux.

Plusieurs surphosphates et certaines surarséniates, de même que quelques autres combinaisons, deviennent insolubles dans l'eau et les acides étendus quand on les fait fortement rougir. On peut aisément, par le moyen du chalumeau, se convaincre de la présence dans ces sels de l'acide arsenique, comme aussi de celle de plusieurs oxydes métalliques; mais la présence de l'acide phosphorique n'est point aussi facile à constater au chalumeau. Il faut pulvériser la substance, mettre la poudre dans une petite capsule de porcelaine, verser dessus de l'acide sulfurique concentré, et chauffer le

tout, le faire même bouillir pendant quelque temps. La substance insoluble se trouve par là décomposée, et elle se dissout ensuite dans de l'eau qu'on ajoute, quand la base n'est point de nature à produire avec de l'acide sulfurique une combinaison insoluble ou très-peu soluble, comme sont l'oxyde plombique, la chaux, la strontiane et la baryte. Ces quatre bases se distinguent l'une de l'autre en suivant la marche qui vient d'être tracée; mais la dissolution est examinée d'après celle qui a été indiquée au neuvième chapitre de cette partie.

On peut aussi, dans l'analyse qualitative de ces combinaisons, les fondre avec du carbonate potassique ou sodique; on suivra la marche qui a été prescrite dans le chapitre précédent (p. 583.)

CHAPITRE XI.

MARCHE A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DE SUBSTANCES QUI PEUVENT CONTENIR TOUS LES PRINCIPES CONSTITUANS INORGANIQUES CONNUS.

Lorsqu'on entreprend l'analyse qualitative d'une substance inconnue quelconque, il est convenable de suivre une marche analogue à celle qui vient d'être tracée dans les chapitres précédens. On commence par s'assurer si cette combinaison est soluble ou insoluble dans l'eau, puis on en destine une portion à la recherche des bases et une autre à celle des acides. On a pu voir, d'après ce qui a été dit dans les chapitres précédens, qu'en se livrant aux recherches nécessaires pour constater la nature des bases, il arrive souvent qu'en même temps qu'elles on découvre aussi plusieurs acides.

Il n'est pas possible d'entrer, relativement à l'analyse de substances inconnues qui peuvent contenir les principes constituans inorganiques les plus divers, dans des détails aussi précis et aussi circonstanciés que quand il s'agit de substances dans lesquelles le nombre des élémens est limité. C'est pourquoi je vais me borner à montrer comment, dans une analyse de ce genre, les principes constituans divers peuvent être classés en certains groupes, de chacun desquels l'examen ne présente plus ensuite aucune difficulté.

J'ai déjà dit que la présence de certains corps exclut celle d'autres dans la substance qu'on analyse. Il n'est pas nécessaire de rappeler ici quels sont ceux qui ne peuvent pas se rencontrer ensemble dans une seule et même substance. En ce qui concerne la manière de se comporter des bases diverses avec les réactifs, ce qu'il importe surtout d'avoir présent à l'esprit, c'est quels sont les acides avec lesquels elles forment des combinaisons solubles et insolubles. J'ai également fait connaître, à l'occasion de chaque acide, les bases avec lesquelles il donne des sels solubles, et celles avec lesquelles il en produit d'insolubles. Il n'est plus qu'une seule chose à noter ici, c'est que, parmi les acides et les bases à la présence desquels j'ai eu peu ou point d'égard dans les chapitres précédens, il s'en trouve plusieurs qui exercent une influence réductive sur un grand nombre d'oxydes métalliques dont les métaux n'ont pas beaucoup d'affinité pour l'oxygène. Ainsi, par exemple, l'acide sulfureux, l'acide hyposulfureux, l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux, l'acide oxalique, l'oxyde stanneux, le chlorure stanneux, l'oxyde ferreux, le chlorure ferreux, ne peuvent pas coexister avec les oxydes ou les chlorures d'un grand nombre des métaux appelés nobles.

I. *Analyse qualitative des substances solubles dans l'eau.*

A. *Recherche des bases.*

On peut surtout prendre pour base de cette recherche la marche qui a été suivie dans les cinquième et sixième chapitres.

a) On commence par rendre la dissolution acide, en y ajoutant de l'acide chlorhydrique, ou, dans quelques cas, qui ont déjà été indiqués (p. 540 et 548), de l'acide nitrique étendu.

Quand on a ajouté de l'acide chlorhydrique à une dissolution concentrée, et qu'on remarque, en chauffant le tout, une odeur de chlore bien prononcée, c'est une preuve que la dissolution aqueuse contenait de l'*oxyde manganique*, de l'*oxyde cérique*, de l'*acide manganique*, de l'*acide vanadique*, de l'*acide chromique* ou de l'*acide sélénique*. Si l'on prolonge assez l'action de la chaleur pour qu'il ne se dégage plus de chlore, ces principes constituans sont convertis, du moins partiellement, en oxyde manganeux, oxyde cé-

reux, acide vanadeux, oxyde chromique, ou acide sélénieux, et peuvent être reconnus comme tels dans la dissolution. *Les chlorates* et les combinaisons de *chlorites* avec des chlorures métalliques peuvent aussi dégager du chlore, quand on les traite par l'acide chlorhydrique (p. 206 et 212). Il en est de même des *bromates* et des *iodates*.

En ajoutant un acide à la dissolution de la substance qu'on examine, il peut, dans certains cas, se former un précipité dû à ce qu'alors les acides combinés avec les bases sont mis en liberté et se séparent lorsqu'ils sont insolubles dans l'eau. Ordinairement l'acide ainsi précipité se redissout dans un excès d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique; cependant ce phénomène n'a pas lieu pour l'*acide tantalique* (p. 248), non plus que pour l'*acide tungstique* (p. 266); l'*acide titanique*, lorsqu'on fait chauffer la liqueur à laquelle on a ajouté de l'acide chlorhydrique, reste également insoluble dans un excès de ce dernier. Il est facile de reconnaître au chalumeau l'acide titanique et l'acide tungstique mis en liberté de cette manière. L'acide tungstique peut encore être distingué de l'acide titanique et de l'acide tantalique par sa grande solubilité dans le sulfhydrate ammonique. L'*acide silicique* se sépare aussi d'une dissolution acide à laquelle on ajoute un acide, dont un excès ne le redissout point (p. 243); on le reconnaît de même fort aisément au chalumeau.

L'acide chlorhydrique, mêlé avec les dissolutions des sulfosels solubles dans l'eau, décompose, dans la plupart des cas avec dégagement de gaz sulfide hydrique, la sulfobase, qui reste ensuite dissoute, tandis qu'il se sépare un sulfure métallique insoluble dans l'eau, qu'on peut examiner ultérieurement.

Cependant si l'addition de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique à la dissolution aqueuse de la combinaison qu'on examine ne détermine aucun de ces changemens, on verse de la dissolution de sulfide hydrique dans la liqueur rendue acide, ou bien on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique. De cette manière, non-seulement les oxydes signalés p. 540, savoir : l'*oxyde cadmique*, l'*oxyde plombique*, l'*oxyde bismuthique*, l'*oxyde cuivrique*, l'*oxyde argentique*, l'*oxyde mercureux*, l'*oxyde mercurique*, l'*oxyde aurique*, l'*oxyde stanneux*, l'*oxyde stannique* et l'*oxyde antimonique*, mais en-

core plusieurs autres, tels que l'*oxyde rhodique*, l'*oxyde iridique*, l'*oxyde osmique*, l'*acide osmique*, l'*oxyde palladeux*, l'*oxyde platinique*, l'*acide antimonieux*, l'*acide antimonique*, les *oxydes du molybdène*, l'*acide molybdique*, l'*acide tellureux*, l'*acide arsenieux*, l'*acide arsenique* et l'*acide sélénieux*, sont précipités à l'état de sulfures métalliques. A peine est-il nécessaire de faire remarquer que les chlorures, bromures, iodures et fluorures de ces métaux, quand ils existent, au lieu des oxydes, dans les dissolutions, sont également précipités par le sulfide hydrique. Quelques-uns des sulfures métalliques produits de cette manière ne se séparent qu'au bout d'un assez long espace de temps, et plusieurs même seulement après qu'on a fait chauffer la liqueur, circonstance dont il a été parlé dans la première partie de ce volume, et à laquelle on doit particulièrement faire attention.

Quelques oxydes ne sont point précipités des dissolutions acides, à l'état de sulfures métalliques, par le sulfide hydrique; cependant ils décomposent ce réactif, d'où il résulte qu'après qu'on a chauffé la liqueur, du soufre se sépare sous la forme d'un précipité laiteux difficile à filtrer. A cette catégorie appartiennent l'*oxyde manganique*, les *acides du manganèse* et l'*acide chromique*, lorsqu'ils n'ont point été décomposés auparavant par l'acide chlorhydrique; l'*oxyde ferrique*, l'*acide hyposulfurique*, l'*acide sulfureux*, l'*acide chlorique*, l'*acide bromique* et l'*acide iodique*, quand les dissolutions des sels de ces acides ont été préalablement décomposées avec un acide. Si la combinaison qu'on examine ne contient point d'oxydes qui soient précipitables, à l'état de sulfures métalliques, par le sulfide hydrique, la séparation du soufre démontre la présence d'un ou plusieurs de ces matériaux immédiats. Il est très-facile de distinguer le soufre mis à nu d'un sulfure métallique; mais il est impossible de reconnaître la mise en liberté du soufre lorsqu'un sulfure métallique se trouve précipité en même-temps que lui.

Les sulfures métalliques précipités par le sulfide hydrique sont ensuite traités par le sulfhydrate ammonique de la manière qui a été indiquée p. 560, et l'on procède également de même avec la dissolution obtenue. Parmi les sulfures métalliques précipités, le sulfhydrate ammonique dissout ceux dont les oxydes ont été indiqués p. 410, par conséquent les sulfures du *platine*, de l'*iridium*,

de l'*or*, de l'*étain*, de l'*antimoine*, du *molybdène*, du *tellure*, du *sélénium* et de l'*arsenic*. L'*acide tungstique*, l'*acide vanadeux* et l'*acide vanadique*, qui ne peuvent point être précipités, à l'état de sulfures métalliques, de dissolutions acides, se dissolvent aussi, comme oxydes, dans le sulfhydrate ammonique, et un acide peut alors les précipiter, comme sulfures, de cette dissolution.

On constate aisément la présence du *platine* dans la dissolution de la substance qu'on examine, en ce que, quand elle est concentrée, une dissolution concentrée de chlorure potassique ou de chlorure ammonique y produit un précipité jaune (p. 127). Si la dissolution de la substance sur laquelle on opère est fort étendue, il faut la concentrer par l'évaporation avant d'y verser la dissolution de chlorure potassique ou de chlorure ammonique.

La présence de l'*iridium* se constate, dans une partie de la dissolution du corps mis en expérience, de la même manière que celle du platine; sa dissolution dans des liqueurs très-concentrées est précipitée par le chlorure potassique ou le chlorure ammonique, principalement lorsque la combinaison a été dissoute dans de l'alcool; cependant la précipitation n'a souvent lieu qu'au bout d'un long espace de temps. Le sel double qui se forme est noir; mais lorsque la liqueur contient aussi du platine, le précipité a une teinte rougeâtre.

On découvre la présence du *molybdène* dans la combinaison qu'on examine, en essayant une petite quantité de cette dernière, sous forme sèche, au chalumeau (p. 159); cependant il ne faut pas qu'elle contienne en même temps des substances capables d'empêcher la manifestation des phénomènes auxquels le chalumeau donne lieu. Il vaut donc mieux, pour prévenir cet inconvénient, traiter au chalumeau le précipité que l'acide chlorhydrique a fait obtenir de la dissolution des sulfures métalliques dans le sulfhydrate ammonique.

Quelquefois, il suffit déjà, pour reconnaître la présence du *tellure*, de l'aspect laiteux que prend souvent la dissolution par l'addition de l'eau, quand on n'y a point versé une trop grande quantité d'acide. On la constate aussi par la réaction que la liqueur exerce avec les alcalis (p. 192), et par la manière dont la combinaison se comporte au chalumeau. Cependant, c'est surtout dans

la liqueur obtenue en traitant par l'acide nitrique ou l'eau régale les sulfures métalliques qui ont été dissous par le sulfhydrate ammonique qu'on doit aller chercher la présence de l'acide tellureux, et non pas immédiatement dans la dissolution de la substance mise en expérience, parce qu'on court très-souvent le risque de ne point apercevoir l'acide tellureux dans cette dernière quand il s'y trouve contenu avec plusieurs oxydes métalliques jouant le rôle de bases.

Dans beaucoup de cas, la présence du *sélénium* se constate déjà en traitant la combinaison au chalumeau (p. 185 et 186); cependant le sélénium se reconnaît dans la dissolution, qu'il y soit à l'état d'acide sélénique ou d'acide sélénieux, au moyen des réactifs qui ont été indiqués p. 183 jusqu'à p. 185. Il est surtout facile à découvrir par le traitement avec l'acide sulfureux, après que l'acide sélénique, s'il existe, a été converti en acide sélénieux.

La présence de l'*arsenic*, que la combinaison soluble dans l'eau peut contenir à l'état d'acide arsenieux ou d'acide arsenique, se reconnaît très-aisement au chalumeau dans ces cas. Pour voir si le métal est à l'état d'acide arsenique ou à celui d'acide arsenieux, il faut avoir recours aux expériences qui ont été décrites p. 298.

J'ai déjà dit p. 560 comment on doit s'y prendre pour trouver les autres substances : l'*or*, l'*étain* et l'*antimoine*.

Les sulfures métalliques qui ne se dissolvent point quand on les traite par le sulfhydrate ammonique, et dont les oxydes correspondans ont été indiqués p. 409, sont les sulfures du *cadmium*, du *plomb*, du *bismuth*, du *cuivre*, de l'*argent*, du *mercure*, du *palladium*, du *rhodium* et de l'*osmium*. J'ai déjà fait voir, p. 561, comment on reconnaît la présence des six premiers métaux. On constate celle du *palladium* dans la dissolution, en y versant une dissolution de cyanure mercurique (p. 129), moyen qui expose tout au plus, dans un petit nombre de cas, à confondre ce métal avec le platine (p. 127). Celle du *rhodium* se découvre, dans la combinaison sèche, en fondant celle-ci avec du bicarbonate potassique (p. 133). L'*osmium* est très-aisé à reconnaître à l'odeur caractéristique que sa dissolution exhale quand on la chauffe avec de l'acide nitrique (p. 141).

b. Après que la dissolution rendue acide de la substance qu'on

se propose d'examiner a été traitée par le sulfide hydrique, la liqueur séparée par la filtration des sulfures métalliques qui se sont précipités est saturée avec de l'ammoniaque et décomposée avec du sulfhydrate ammonique. On la traite de la même manière absolument qu'il a été prescrit de le faire pour la liqueur B, dans le huitième chapitre, p. 563; il faut aussi observer toutes les précautions qui ont été recommandées là. En agissant ainsi, on précipite les combinaisons du soufre avec les métaux dont les oxydes ont été indiqués p. 408, par conséquent les sulfures de *manganèse*, de *fer*, de *zinc*, de *cobalt*, de *nickel* et d'*urane*. J'ai déjà dit dans le huitième chapitre, p. 563, comment on doit s'y prendre pour découvrir les cinq premiers. Quant à la présence de l'*urane*, elle se reconnaît en traitant la dissolution de ces sulfures métalliques dans l'acide nitrique ou l'eau régale par le carbonate ammoniacal, qui dissout l'oxyde uranique, en produisant une liqueur jaunâtre, de même qu'en traitant la dissolution par l'ammoniaque pure, dans laquelle l'oxyde uranique est insoluble (p. 89); on peut par-là le distinguer des combinaisons de nickel, de cobalt, de manganèse et de zinc, puisque celles-ci sont solubles, tant dans le carbonate ammoniacal que dans l'ammoniaque pure.

En même temps que les sulfures métalliques qui viennent d'être énumérés, il peut encore se précipiter de la dissolution, non-seulement par le fait de sa sursaturation avec de l'ammoniaque, mais encore, lorsqu'elle est neutre, par l'addition du sulfhydrate ammonique, de l'*alumine*, de la *glucine*, de la *thorine*, de l'*yttria*, de l'*oxyde céreux*, de la *zircone*, de l'*acide titanique*, de l'*oxyde chromique* et de l'*acide tantalique*, ainsi qu'il a déjà été dit p. 408. J'ai également fait connaître, p. 564, la manière de reconnaître la présence de l'*alumine* dans ce précipité. On dissout dans de l'acide nitrique le précipité produit par l'ammoniaque et le sulfhydrate ammonique, et on ajoute à la dissolution un excès de potasse pure, après s'être convaincu que tout le sulfide hydrique a été détruit : parmi les substances qui s'étaient précipitées en premier lieu, ce réactif ne dissout guère que l'*oxyde zincique*, l'*alumine* et la *glucine*. Le chlorure ammonique versé dans la dissolution potassique précipite seulement l'alumine et la glucine; le sulfhydrate ammonique indique aisément ensuite la présence de l'oxyde zincique dans

la liqueur filtrée. Une dissolution de carbonate ammoniacal par laquelle on traite le précipité fait distinguer l'alumine et la glucine, et peut même servir à les séparer l'une de l'autre, si elles y existent toutes deux (p. 42); au reste, quand l'alumine obtenue donne, au chalumeau, une couleur bleue pure avec la dissolution de nitrate cobaltique (p. 39), il n'est pas nécessaire de chercher si elle contient de la glucine. Le résidu que la potasse n'a point dissous est mis en digestion avec une dissolution de carbonate ammoniacal, qui dissout principalement la *thorine*, l'*yttria*, l'*oxyde céreux* et la *zircone*; cependant il faut quelquefois pour cela des quantités considérables de carbonate alcalin. Il est parfois difficile de distinguer ces substances, surtout lorsqu'elles n'existent qu'en petite quantité dans la dissolution; on peut néanmoins y parvenir en ayant égard à ce que j'ai dit dans la première partie de ce volume, relativement à la manière dont elles se comportent avec les réactifs. La présence de l'*acide titanique*, qui, au reste, ne peut presque jamais se rencontrer dans des combinaisons solubles dans l'eau, se reconnaît, principalement en l'absence de l'oxyde cobaltique et de l'oxyde manganeux, dans le résidu non dissous, soit à l'aide du chalumeau (p. 255), soit par le moyen du zinc métallique (p. 251); on est déjà conduit à admettre sa présence, lorsqu'en faisant bouillir la combinaison dissoute, après y avoir ajouté un acide, comme il a été dit ci-dessus, on voit paraître un précipité difficile à filtrer (p. 250). L'*acide tantalique* ne peut point non plus exister dans la dissolution rendue acide, puisque les acides le précipitent de sa dissolution dans la potasse, ainsi que la remarque en a déjà été faite précédemment. La présence de l'*oxyde chromique* se reconnaît fort aisément au chalumeau, même lorsque cet oxyde n'est qu'en petite quantité; le mieux est d'essayer au chalumeau, pour voir s'il contient du chrome (p. 168), le précipité qui a été déterminé par le sulfhydrate ammonique.

Il n'est guère possible que le précipité obtenu par l'ammoniaque et le sulfhydrate ammonique contienne encore d'autres bases que celles qui viennent d'être passées en revue: car les réactifs dont il a été parlé ne précipitent les terres alcalines d'une dissolution acide que quand elles sont unies à un acide avec lequel elles forment une combinaison insoluble dans l'eau. Lorsque ces terres alcalines

sont combinées avec un grand excès d'un pareil acide, leurs sursels peuvent être solubles dans l'eau ; mais une semblable dissolution doit alors être traitée de même que les dissolutions par les acides des substances qui sont insolubles dans l'eau.

c. La liqueur séparée par la filtration du précipité auquel le sulfhydrate ammonique a donné lieu peut encore contenir les bases suivantes ; de la *magnésie*, de la *chaux*, de la *strontiane*, de la *baryte*, de la *lithine*, de la *soude* et de la *potasse*. Quand la combinaison contient de l'*ammoniaque*, celle-ci se trouve aussi dans la liqueur ; mais j'ai déjà dit précédemment, p. 570, que, pour découvrir cet alcali, on doit prendre une portion à part de la combinaison dissoute.

On traite la liqueur ainsi qu'il a été dit p. 565 ; j'ai aussi montré en cet endroit comment les bases précitées, à l'exception de la *lithine*, peuvent être reconnues. A l'égard de la lithine, lorsqu'elle ne se trouve qu'en petite quantité, et surtout qu'il existe en même temps qu'elle de la *magnésie*, de la *potasse* ou de la *soude*, on est fort exposé à ne pas s'apercevoir de sa présence ; souvent aussi il est arrivé qu'on a pris de petites quantités de lithine pour de la magnésie. Après qu'on a séparé la chaux, la strontiane et la baryte par du carbonate ammoniacal, en suivant la marche tracée p. 565, le précipité obtenu ne peut point contenir de lithine lorsqu'avant la précipitation par le carbonate ammoniacal la liqueur n'était pas trop concentrée. A une portion de la liqueur séparée des carbonates terreux par la filtration on ajoute ensuite une dissolution de phosphate sodique : si, même au bout de quelque temps, ce réactif ne détermine pas de précipité, c'est une preuve de l'absence de la lithine ; et s'il se produit un précipité, on doit en conclure que la combinaison contient ou de la lithine, ou de la magnésie, ou l'une et l'autre à la fois. Pour décider cette question, on évapore à siccité une autre portion de liqueur séparée des carbonates terreux par la filtration, et on fait rougir le résidu sec pour chasser les sels ammoniques qui peuvent y être contenus. La masse rougie, si elle contient de la magnésie, ne se dissout complètement dans l'eau que quand les bases sont combinées avec de l'acide sulfurique. Si ce cas n'a point lieu, après la calcination on ajoute au résidu un peu d'acide sulfurique, dont on chasse complètement l'excès en

faisant légèrement rougir la masse. On dissout ensuite celle-ci dans une petite quantité d'eau, et à la dissolution on ajoute une dissolution de potasse pure, qui précipite de la liqueur neutre la magnésie, mais non la lithine. Si le potasse ne détermine pas de précipité, de la lithine existait sans magnésie. Si, au contraire, elle en produit un, il faut se convaincre de la présence ou de l'absence de la lithine dans la liqueur séparée de la magnésie par la filtration, en l'essayant par du phosphate alcalin.

Il est plus difficile, en présence de la lithine et de la magnésie, de constater en même temps l'existence ou l'absence de la *potasse* et de la *soude*. S'il y a de la lithine sans magnésie dans la combinaison, on évapore à siccité une portion de la liqueur séparée des carbonates terreux par la filtration, et l'on fait rougir le résidu, pour chasser les sels ammoniques; ensuite on dissout une partie de ce résidu dans le moins possible d'eau ou dans de l'alcool, lorsqu'il y est soluble, et l'on verse dans la dissolution une dissolution de chlorure platinique, pour se convaincre de la présence de la potasse. On recherche aussi, dans le résidu de l'évaporation d'une partie de la dissolution, si le chalumeau y indique en même temps la présence de la soude (p. 10).

Cependant, si l'on a trouvé encore de la magnésie dans la liqueur débarrassée des carbonates terreux par la filtration, on la sépare des alcalis, c'est-à-dire de la lithine, de la soude et de la potasse, soit qu'elles existent toutes trois, soit qu'il n'y ait que quelques-unes d'entre elles, en suivant la marche qui a été tracée, p. 567 et 568, pour séparer la magnésie de la soude et de la potasse seulement. Cependant le mieux et le plus sûr est de convertir les bases en sulfates, quand elles ne sont point déjà sous cette forme, et d'opérer la séparation au moyen d'une dissolution d'acétate barytique, en se conformant aux préceptes donnés p. 570, quoiqu'alors il soit réellement un peu difficile de séparer, par le moyen de l'eau seulement, la magnésie d'avec le carbonate lithique obtenu, qui est très-peu soluble. Si l'on a les alcalis à l'état de carbonates, il n'est pas difficile de reconnaître quels sont les bases qui se trouvent là.

B. *Recherche des acides.*

Pour plus de commodité, il sera traité ici, en même temps que

des acides, de celles d'entre les substances simples qui forment avec les métaux des composés semblables à des sels, par exemple, de l'iode, du brôme, du fluor, etc., ainsi que je l'ai fait déjà dans les chapitres précédens.

La présence de certains acides qui, dans les dissolutions de leurs sels, sont susceptibles d'être réduits, par l'acide chlorhydrique, avec le concours de la chaleur, à un degré moins élevé d'oxydation, peut, comme la remarque en a déjà été faite, être présumée d'après l'odeur de chlore qui se dégage pendant l'opération. A cette classe d'acides appartiennent l'*acide sélénique*, qui se convertit par là en acide sélénieux (p. 184), l'*acide chromique*, qui se convertit en oxyde chromique, transformation qui a surtout lieu facilement quand on ajoute un peu d'alcool à la dissolution mêlée avec l'acide chlorhydrique (p. 275), et les *acides du manganèse*, qui se réduisent en oxyde manganeux (p. 280 et 282).

J'ai déjà fait remarquer précédemment que quelques acides sont précipités de leurs dissolutions par l'acide chlorhydrique, lorsqu'ils sont insolubles dans l'eau, et qu'un excès d'acide ne les redissout point. Ces acides ont été énumerés (p. 591); c'est pourquoi il n'est point nécessaire d'insister ici davantage sur leur compte.

Il n'est pas non plus besoin d'avoir égard ici aux acides qui, par l'action du sulfide hydrique, se convertissent en sulfures métalliques, et qui se précipitent sous cette forme de la dissolution acide; car il en a déjà été parlé lorsque j'ai tracé la marche à suivre pour trouver les bases.

a. La première chose qu'il convient de faire, quand on examine une substance inconnue, pour savoir quels acides elle contient, c'est de rechercher s'il s'y trouve des *acides volatils*. A cet effet, après l'avoir pulvérisée, on introduit sa poudre dans un verre à essai sec, on verse dessus de l'acide sulfurique concentré, et s'il ne se manifeste point de réaction sur-le-champ, on fait chauffer le tout très-légèrement. Les acides volatils sont chassés par-là, et il suffit souvent de leur seule odeur pour les faire distinguer; mais on les reconnaît plus clairement encore, dans quelques cas, aux nuages blancs qui se produisent lorsqu'on plonge

dans le vase une baguette de verre trempée dans l'ammoniaque, en ayant soin qu'elle ne touche pas immédiatement à la masse. Les acides que l'acide sulfurique volatilise ainsi, décomposés ou non décomposés, sont : l'*acide sulfureux*, reconnaissable sur-le-champ par l'odeur piquante bien connue qu'il répand dans l'air (p. 176); l'*acide hyposulfureux* et l'*acide hyposulfurique*, qui tous deux dégagent de l'acide sulfureux lorsqu'on les décompose par des acides (p. 174 et 181); l'*acide nitrique*, dont les sels donnent des vapeurs incolores quand on les traite à froid par l'acide sulfurique (p. 198), mais qu'il est facile aussi de distinguer par d'autres caractères encore des sels produits par d'autres acides volatils; l'*acide nitreux*, dont les sels, traités de même, répandent des vapeurs rutilantes (p. 202); l'*acide chlorique*, dont les sels dégagent de l'acide chloreux lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique (p. 208); l'*acide bromique*, dont les sels donnent par l'acide sulfurique du brôme gazeux, reconnaissable à sa couleur caractéristique, et du gaz oxygène (p. 216); l'*acide carbonique*, dont les sels, soit à l'état solide, soit à celui de dissolution étendue, dégagent du gaz acide carbonique avec effervescence, non-seulement par l'acide sulfurique, mais encore par tous les acides solubles dans l'eau (p. 328); l'*acide oxalique*, qui, soit à l'état aqueux, soit enchaîné dans les combinaisons salines, est décomposé avec effervescence par l'acide sulfurique, en gaz acide carbonique et en gaz oxyde carbonique (p. 334).

En outre, l'acide sulfurique concentré dégage de la plupart des *chlorures métalliques*, mais non de tous, de l'acide chlorhydrique (p. 363); de presque tous les *bromures métalliques*, du brôme gazeux, qui se reconnaît aisément à sa couleur, de même aussi que de l'acide sulfureux et de l'acide bromhydrique (p. 368); de presque tous les *iodures métalliques*, quand il est concentré, de l'iode gazeux, coloré en violet, et de l'acide sulfureux (p. 374); des *fluorures métalliques*,, de l'acide fluorhydrique, que sa propriété d'attaquer le verre distingue de tous les autres acides volatils (p. 377); des *silicifluorures métalliques*, du gaz fluoride silicique et de l'acide fluorhydrique (p. 384); des *borofluorures métalliques*, du gaz fluoride borique et de l'acide fluorhydrique (p. 386). Les *sulfures métalliques* qu'on traite par l'acide sulfurique concentré dégagent

les uns du gaz sulfide hydrique, et les autres de l'acide sulfureux.

Il est facile de reconnaître un acide volatil qui a été dégagé de ses sels par l'acide sulfurique, qu'il ait été ou non décomposé avant de se volatiliser. Dans la plupart des cas, il suffit déjà, soit de l'odeur, soit de la couleur du gaz qui se dégage, pour décider quel acide peut être contenu dans la combinaison. Afin d'acquérir une pleine certitude à cet égard, on n'a qu'à traiter encore la combinaison par les réactifs avec lesquels l'acide qu'elle contient se comporte d'une manière caractéristique, et qui ont été indiqués dans la première partie de ce volume. Lorsqu'il existe plusieurs acides volatils en même temps dans une combinaison, on parvient aisément ainsi à reconnaître l'un ou l'autre.

Les *sulfites*, décomposés au moyen des acides, ne dégagent l'odeur caractéristique de l'acide sulfureux qu'autant qu'ils ne sont point mêlés avec des sels donnant, lorsqu'on les décompose par l'acide sulfurique, un acide ou toute autre substance qui abandonne facilement de l'oxygène, comme, par exemple, les nitrates, les chlorates, etc. De même, quand un sulfite est mêlé avec un sulfure métallique qui dégage du gaz sulfide hydrique par la décomposition au moyen des acides, ce gaz détruit l'acide sulfureux mis à nu (p. 388); dans ce cas donc, il n'est pas plus possible de reconnaître le sulfure métallique à l'odeur du sulfide hydrique, que le sulfite à celle de l'acide sulfureux, à moins que l'un ou l'autre de ces gaz ne soit en excès. Les sulfites qu'on décompose à l'aide de l'acide sulfurique ne sont proprement reconnaissables à l'odeur d'acide sulfureux que quand ils se trouvent mêlés avec des carbonates ou des oxalates, avec des chlorures ou des fluorures métalliques, ou avec des sels contenant des acides fixes.

La même chose a lieu pour les *hyposulfates* et les *hyposulfites*. Lorsqu'un hyposulfite se trouve associé à un sulfure métallique soluble dans l'eau, comme il arrive, soit dans le cas où l'on a fondu du soufre avec un hydrate alcalin, soit dans celui où l'on en a fait bouillir avec une dissolution d'alcali, la présence de ce sel ne peut être reconnue qu'en mêlant la dissolution avec un sel zincique neutre en excès; le sulfure métallique soluble précipite

alors du sulfure de zinc, tandis que l'excès du sel zincique et l'hyposulfite restent dissous; en versant alors de l'acide chorhydrique dans la liqueur filtrée, on reconnaît la présence de l'hyposulfite à l'odeur d'acide sulfureux qui se dégage, et au précipité de soufre qui se forme.

On découvre les *nitrites* et les *nitrates*, même lorsqu'ils sont mêlés avec plusieurs autres sels, à la propriété qu'ils ont de fuser sur les charbons ardens. Les nitrates contenus dans un mélange se reconnaissent encore à ce qu'il dégagent des vapeurs rutilantes d'acide nitreux, quand on les traite par la limaille de cuivre et l'acide sulfurique (p. 198). On constate très-bien leur présence dans la dissolution concentrée, même lorsque celle-ci contient d'autres sels, au moyen d'un sel ferreux et de l'acide sulfurique (p. 197); mais elle n'est pas toujours indiquée par la décoloration de la dissolution d'indigo, attendu que d'autres sels, notamment les chlorites, exercent une action semblable sur cette dissolution.

La présence des *chlorates* et des *bromates*, même mêlés avec plusieurs autres sels, est facile à reconnaître, parce que, quand on les chauffe à l'état sec dans une petite cornue, à une chaleur qui ne soit pas très-forte, ils dégagent du gaz oxygène (p. 208 et 216), dont le dégagement s'opère même à une température beaucoup moins élevée que celle qu'exigent les nitrates pour produire le même phénomène. Indépendamment des chlorates et des bromates, les *iodates* sont aussi dans ce cas (p. 218 et 220).

Les *carbonates* sont presque de tous les sels ceux qu'on reconnaît le plus aisément, même lorsqu'ils se trouvent mêlés avec beaucoup d'autres sels, au gaz inodore qu'un acide versé dans leurs dissolutions, même assez étendues, dégage avec effervescence. J'ai déjà fait voir (p. 571) comment on peut constater la présence de l'acide carbonique quand le sel se trouve associé à un sulfure métallique qui, par la décomposition au moyen des acides, dégage du gaz sulfide hydrique avec effervescence.

La présence des *oxalates* est indiquée dans la dissolution par la manière remarquable dont celle-ci se comporte avec une dissolution de sulfate calcique (p. 331), même lorsqu'il existe encore d'autres sels; car de tous les acides inorganiques que l'acide sul-

furique chasse de leurs combinaisons, il n'en est aucun qui offre une semblable réaction.

Les *manganates* et *hypermanganates* sont si faciles à reconnaître, par la plupart de leurs propriétés, qu'on n'a pas de peine à constater leur présence, même lorsqu'ils se trouvent accompagnés de plusieurs autres sels.

Les *chlorures métalliques* sont aisés à reconnaître dans les dissolutions, même quand celles-ci contiennent en outre beaucoup de sels d'autres acides, à la manière dont ils se comportent avec une dissolution d'oxyde argentique (p. 361). L'insolubilité dans l'acide nitrique du précipité qui se produit ainsi est, dans ces expériences, un meilleur moyen de reconnaître le chlorure argentique que la solubilité de ce même précipité dans l'ammoniaque, attendu que le chlorure argentique jouit bien d'une grande solubilité dans l'alcali volatil, mais que souvent aussi ce réactif précipite en blanc, de la dissolution, des substances en raison desquelles le chlorure argentique précipité peut fréquemment paraître, à un chimiste peu exercé, n'être point soluble dans l'ammoniaque. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsque la dissolution contient du chlorure mercurique. Le chlorure argentique, comme la remarque en a déjà été faite précédemment, partage, avec le bromure, l'iodure, le bromate et l'iodate argentiques, la propriété d'être insoluble dans l'acide nitrique étendu.

Il est vrai qu'on découvre sans peine les *bromures métalliques*, les *iodures métalliques* et les *bromates* dans des dissolutions; cependant on est fort exposé, quand ces substances existent, à ne point s'apercevoir de la présence simultanée d'un chlorure métallique. J'ai déjà dit (p. 369 et 375) comment on doit s'y prendre pour reconnaître un chlorure métallique soluble, lorsqu'il existe dans une combinaison en même temps qu'un bromure ou un iodure métallique soluble.

Lorsque des chlorures, ou aussi des bromures métalliques, sont mêlés avec quelques sels contenant un acide métallique, l'acide sulfurique concentré peut dégager de ce mélange des combinaisons de chlore volatiles, qui, dans quelques cas, ont une couleur caractéristique, comme, par exemple, lorsque des chromates se trouvent associés aux combinaisons dont il s'agit (p. 364).

La présence des *fluorures métalliques* est très-facile à constater de la manière ordinaire, lors même que ces composés seraient accompagnés de tous les autres sels dans une combinaison sur laquelle on opèrerait (p. 377).

La présence du fluorure métallique se découvre, dans les *silicifluorures métalliques*, par l'emploi des moyens connus, et celle du fluoride silicique est reconnaissable au précipité d'acide silicique que les alcalis produisent dans la dissolution (p. 383).

On reconnaît les *borofluorures métalliques* dans toutes les combinaisons à ce que, quand on les décompose avec de l'acide sulfurique, ils attaquent le verre, et à ce que, lorsqu'on les mêle ensuite avec de l'alcool, ils communiquent une couleur verte à la flamme (p. 336).

J'ai déjà fait savoir (p. 571) comment on parvient à découvrir la présence des *sulfures métalliques* dans des combinaisons composées.

b. Lorsque l'acide sulfurique n'a dégagé de la combinaison aucun acide volatil, ni décomposé ni indécomposé, cette combinaison peut contenir de l'*acide iodique*, de l'*acide phosphorique*, de l'*acide phosphoreux*, de l'*acide hypophosphoreux*, de l'*acide borique*, de l'*acide silicique*, et plusieurs autres acides, à l'égard desquels il a cependant déjà été parlé de la marche qu'on doit suivre pour les reconnaître, en indiquant les moyens qui peuvent conduire à la découverte des bases. S'il se trouvait de l'*acide sélénique*, l'attention se trouve aussi fixée sur sa présence, dans cette partie de l'analyse, parce qu'alors la combinaison dégage du chlore quand on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique, tandis que l'acide sélénique se convertit en acide sélénieux, qu'on peut précipiter par le sulfide hydrique, à l'état de sulfide sélénieux.

Les *iodates* se reconnaissent à ce que les réactifs qui exercent une action réductive les transforment en iodures métalliques ou en iode, qu'on parvient ensuite aisément à reconnaître par l'amidon.

Les *hypophosphites* et les *phosphites* se reconnaissent aisément à ce qu'ils font naître un précipité de chlorure mercureux dans une dissolution de chlorure mercurique à laquelle on ajoute de l'acide chlorhydrique. Cependant il faut pour cela que le chlorure mercurique soit en excès, sans quoi c'est du mercure métallique qui se

précipite de la dissolution (p. 233 et 236). En outre, ces sels se comportent d'une manière tellement caractéristique, quand on les fait rougir, qu'on ne peut point les confondre avec d'autres. Si l'on fait chauffer des hypophosphites avec de l'acide sulfurique concentré, ils se décomposent, dégagent de l'acide sulfureux, et se convertissent en acide phosphorique.

L'*acide silicique* se sépare complètement de ses dissolutions alcalines quand on a évaporé jusqu'à siccité la liqueur saturée avec de l'acide chlorhydrique, et qu'on traite le résidu par l'eau (p. 245).

J'ai déjà montré, p. 571, comment il faut s'y prendre pour découvrir l'*acide phosphorique* et l'*acide borique* dans les combinaisons composées.

2. *Analyse qualitative des substances insolubles dans l'eau.*

Si la substance est insoluble dans l'eau, on la dissout dans l'acide chlorhydrique, ou quelquefois soit dans l'acide nitrique, soit dans l'eau régale. Traités par l'acide chlorhydrique à chaud, plusieurs suroxydes insolubles dégagent du chlore. C'est ce qui arrive aux *chromates*, aux *séléniates*, aux *vanadates*, aux *hypermanganates* et aux *manganates*, de même qu'à l'*oxyde cérique*, à l'*oxyde manganique*, au *suroxyde de manganèse*, au *suroxyde de cobalt*, au *suroxyde de nickel*, au *suroxyde plombeux*, au *suroxyde plombique*, et à d'autres suroxydes encore qui se rencontrent plus rarement.

La dissolution de la combinaison dans un acide est ensuite traitée par le sulfide hydrique; après quoi on suit la même marche que s'il s'agissait d'une combinaison soluble dans l'eau. Cependant il faut avoir égard ici à tout ce que j'ai dit en parlant de l'analyse de combinaisons composées insolubles, p. 574.

Au nombre des combinaisons qui ne sont que partiellement dissoutes par les acides se rangent beaucoup de *silicates* dont les bases se dissolvent partiellement dans l'acide, tandis que l'acide silicique ne se dissout point (p. 243).

Parmi les substances insolubles dans l'eau et les acides se trouvent comprises, non-seulement celles qui ont été énumérées p. 555, mais encore plusieurs oxydes simples, lorsqu'ils ont été fortement rougis, par exemple l'*oxyde chromique*, l'*oxyde stannique*, l'*acide*

titanique, etc., de même qu'un grand nombre de combinaisons d'*acide silicique* avec des bases (p. 243). Une section à part du chapitre suivant sera consacrée à l'analyse qualitative des combinaisons de l'acide silicique. Les autres substances dont je viens de parler se dissolvent dans l'acide chlorhydrique, après avoir été rougies avec le triple de leur poids de carbonate potassique ou sodique.

CHAPITRE XII.

MARCHE A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DE QUELQUES SUBSTANCES QU'ON RENCONTRE FRÉQUEMMENT DANS LA NATURE, QUI NE CONTIENNENT QUE CERTAINS PRINCIPES CONSTITUANS, ET DONT ON PEUT RENDRE L'ANALYSE PLUS FACILE EN ADOPTANT UNE MÉTHODE PARTICULIÈRE.

Parmi les substances qui ne contiennent que certains principes constituans, et dont on peut rendre l'analyse qualitative beaucoup plus facile, se rangent surtout les *silicates existant dans la nature*, et les *eaux minérales*.

1. *De l'analyse des silicates existant dans la nature.*

La meilleure manière de reconnaître ces combinaisons, qui forment la majeure partie des minéraux, et de les distinguer d'autres minéraux qui ne contiennent point d'acide silicique, consiste à prendre en considération la manière dont elles se comportent au chalumeau. En effet, si on les fond sur du charbon, avec du sel de phosphore, l'acide silicique reste sans se dissoudre, et pendant l'insufflation, il nage dans le globule liquide comme une masse translucide, boursouflée (p. 247).

Parmi les combinaisons de l'acide silicique, la plupart ne contiennent qu'un petit nombre de principes constituans, qui en général sont les mêmes dans toutes, et ne diffèrent qu'eu égard à leurs proportions relatives. C'est pourquoi on peut fort bien les comparer avec les substances organiques, qui ne contiennent non plus que peu de ces principes, quoiqu'elles varient tant relativement à la proportion relative des matériaux qui les constituent. Les prin-

cipes constituans ordinaires, ceux à la recherche desquels on doit toujours aller, dans les combinaisons silicifères inconnues, sont, indépendamment de l'*acide silicique* lui-même, l'*alumine*, la *chaux*, la *magnésie*, l'*oxyde ferreux*, des traces plus ou moins abondantes d'*oxyde manganeux*, un *alcali*, et aussi de l'*eau*. Outre ces principes, les combinaisons siliciques contiennent parfois encore quelques oxydes rares, de la présence desquels on peut souvent se convaincre aisément au chalumeau. Mais lorsque ces derniers oxydes n'existent point, la marche à suivre dans l'analyse qualitative des combinaisons siliciques est fort simple. Il n'est même presque pas nécessaire, dans le cas où l'on doit déterminer les quantités respectives des principes constituans, de commencer par se livrer aux recherches exigées par l'analyse qualitative, et l'on peut procéder de suite à l'analyse quantitative, en se conformant aux préceptes qui seront tracés dans le second volume de cet ouvrage, à l'article du *silicium*.

Lorsqu'on veut examiner une combinaison silicique par la voie humide, il faut, après l'avoir réduite en poudre fine, et si l'acide chlorhydrique est susceptible de la décomposer, la traiter par cet acide, de la manière qui a été prescrite p. 244. Mais préalablement on en consacre une portion à rechercher, par les moyens indiqués p. 511, si elle contient de l'*eau*. Cette portion de la combinaison ne peut plus ensuite, dans la plupart des cas, servir aux opérations ultérieures de l'analyse qualitative, parce qu'il arrive très-souvent aux combinaisons siliciques de résister à l'action de l'acide chlorhydrique après qu'elles ont été chauffées, quoique, avant d'avoir été soumises au feu, elles soient susceptibles de se laisser décomposer par lui (p. 25). L'acide silicique qui se sépare pendant la décomposition est recueilli sur un filtre et lavé, puis on examine s'il est pur. Pour cela on en essaie une petite quantité au chalumeau, avec de la soude (p. 247). Cependant, lors même que la soude le fait fondre en un globule limpide, ce n'est point encore là une preuve de sa pureté parfaite. On le dissout ensuite à chaud dans une dissolution de carbonate potassique ou sodique. Cette dissolution s'opère plus facilement quand il n'a point été rougi que lorsqu'il l'a été (p. 242). On décante la liqueur, pour la séparer de la portion non dissoute, avant

qu'elle se prenne en gelée, et on cherche à effectuer la solution du résidu par une nouvelle quantité d'une dissolution de carbonate potassique ou sodique. Si le résidu disparaît cette fois, on peut être à peu près certain de la pureté de l'acide silicique. S'il ne disparaît point, l'acide silicique mis à nu n'est pas pur. Alors, dans la plupart des cas, la décomposition de la combinaison par l'acide chlorhydrique n'a point été complète, et ce que le carbonate alcalin laisse sans le dissoudre consiste ordinairement en une portion non décomposée de la combinaison silicique, qui a résisté à l'action de l'acide chlorhydrique, parce qu'elle n'était point assez divisée : c'est pourquoi il faut la broyer de nouveau, et chercher à la décomposer d'une manière complète par l'acide chlorhydrique. Souvent néanmoins la combinaison silicifère décomposable par les acides est plus ou moins mêlée avec une autre combinaison silicique inattaquable par les acides, et celle-ci reste indissoute, lorsqu'on traite par une dissolution de carbonate alcalin. Dans quelques cas rares cependant, l'acide hydrochlorique laisse des traces non dissoutes de combinaison. C'est ce qui arrive, par exemple, aux substances contenant de la glucine. La glucine forme quelquefois, avec certains oxydes métalliques, par exemple, avec les oxydes stannique, cérique et manganique, des combinaisons qui sont incomplètement décomposées par les acides. Ce point sera amplement examiné plus loin.

Lorsqu'on s'est convaincu, par le moyen du chalumeau, que la combinaison soumise à l'examen contient beaucoup de fer, on verse un peu d'acide nitrique dans la liqueur chlorhydrique séparée de l'acide silicique par la filtration, et à laquelle on ne doit pas joindre encore l'eau qui a servi à laver le précipité; puis on fait chauffer le mélange, afin de convertir l'oxyde ferreux en oxyde ferrique : après quoi on y ajoute l'eau de lavage. Cependant on ne doit point mettre d'acide nitrique dans la liqueur quand la combinaison ne contient pas de fer. On ajoute ensuite à cette liqueur de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle prédomine un peu, et on filtre aussi rapidement que possible le précipité qui résulte de là. Ce précipité peut consister en *alumine* et en *oxyde ferrique*, si ces deux bases existent; a-t-il une couleur blanche pure, il ne contient que de l'alumine; a-t-il une teinte plus ou moins

brune, il est formé, ou d'oxyde ferrique seul, ou d'un mélange d'oxyde ferrique et d'alumine. On l'enlève encore humide de dessus le filtre, on le fait bouillir avec une dissolution de potasse pure, et on sépare par la filtration l'oxyde ferrique qui ne s'est point dissous. Alors on verse dans la liqueur filtrée une dissolution de chlorure ammonique. S'il se produit un précipité blanc, on conclut de là qu'il y avait de l'alumine.

Si la substance contenait de la *magnésie* et de l'*oxyde manganeux*, l'ammoniaque en sépare aussi des portions d'autant plus considérables que la liqueur dans laquelle on l'a versée était moins acide. Si cette liqueur était suffisamment acide, les quantités mises à nu de ces deux bases sont tellement faibles, qu'on n'a pas besoin d'y avoir égard dans une analyse qualitative. Cependant il suffit d'une petite quantité d'oxyde manganeux pour colorer en brun, au bout de quelque temps, le précipité auquel l'ammoniaque a donné lieu, parce que cet oxyde absorbe de l'oxygène et se transforme en oxyde manganique.

S'il n'y a ni alumine, ni oxyde ferreux, la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration ne donne pas de précipité quand on y verse de l'ammoniaque, ou si l'abondance de la magnésie et de l'oxyde manganeux dans la combinaison était cause qu'il s'en produisît un, celui-ci se redissoudrait complètement dans une dissolution de chlorure ammonique, ce qui n'arrive point quand il contient de l'alumine et de l'oxyde ferrique.

A la liqueur séparée par la filtration du précipité auquel l'ammoniaque a donné naissance, on ajoute une dissolution d'acide oxalique et de l'ammoniaque, en ayant soin de laisser prédominer un peu cette dernière; ou bien on y verse une dissolution d'oxalate ammonique. La *chaux* se trouve ainsi précipitée : on peut être convaincu de son absence lorsque l'oxalate ammonique ne produit pas de précipité, même au bout d'un long espace de temps. L'oxalate calcique précipité peut souvent contenir un peu d'oxalate manganeux, et alors il a une couleur brunâtre lorsque l'ammoniaque se trouve en excès. On laisse l'oxalate calcique en repos pendant quelque temps, et on le chauffe un peu, pour qu'il puisse bien se déposer; après quoi on filtre.

Alors on verse dans la liqueur filtrée un peu d'oxalate am-

monique, pour s'assurer que toute la chaux a été précipitée; c'est une précaution qu'il ne faut jamais négliger. Ensuite on ajoute à une partie de cette liqueur une petite quantité d'une dissolution de phosphate sodique, avec un peu d'ammoniaque, lorsque celle-ci ne s'y trouvait pas déjà suffisamment en excès. S'il apparaît un précipité, c'est une preuve de la présence de la *magnésie*.

Les débutans sont fort sujets, lorsque la liqueur contient de la chaux, et surtout quand elle est étendue, à ne point précipiter complètement cette base par le moyen de l'oxalate ammonique, et à croire ensuite, après avoir, par la filtration, séparé le liquide ammoniacal de l'oxalate calcique, y trouver de la magnésie, si une dissolution de phosphate sodique détermine un précipité, qui n'est dû parfois qu'à du phosphate calcique. Aussi n'est-il jamais hors de propos de rechercher si le phosphate ammoniaco-magnésique précipité ne contiendrait pas de la chaux. La meilleure manière d'acquérir pleine certitude à cet égard consiste à dissoudre le précipité dans de l'acide chlorhydrique, et à verser ensuite dans la dissolution un peu d'acide sulfurique, avec une assez grande quantité d'alcool (de 50 à 60 pour cent), ce qui, même lorsqu'il n'existe qu'une faible proportion de chaux, donne lieu à un précipité de sulfate calcique. Si la magnésie précipitée ne contenait point de chaux, il ne se produit point de précipité. Le sulfate calcique ainsi précipité n'est ordinairement pas pur de magnésie; mais quand il n'existe pas de chaux du tout dans le précipité phosphatique, l'opération qui vient d'être indiquée ne détermine aucune précipitation.

Lorsqu'il n'y a pas de magnésie dans la combinaison, une autre portion de la dissolution, à laquelle on n'a point ajouté de phosphate sodique, est évaporée à siccité, et on fait rougir le résidu, pour en chasser les sels ammoniques. Si, pendant le cours de l'analyse, on n'a point mis d'acide nitrique dans la dissolution afin d'oxyder l'oxyde ferreux, on peut très-bien se servir d'un creuset en platine pour faire rougir la masse desséchée. Après la calcination, l'*alcali* reste à l'état de chlorure métallique. On le dissout dans une petite quantité d'eau, et on en détermine la nature d'après les règles qui ont été tracées p. 566 et p. 596. Lorsqu'on dis-

sout le chlorure alcalin, il reste ordinairement encore un peu d'acide silicique, dont la dissolution ne s'opère point.

Cependant, lorsque la combinaison silicique contient de la magnésie, la recherche de l'alcali présente plus de difficultés. Il faut alors prendre la portion de la dissolution à laquelle on n'a point ajouté de phosphate sodique, et procéder à son égard ainsi qu'il a été dit p. 568. On doit néanmoins remarquer qu'il est rare que les combinaisons siliciques faciles à décomposer par des acides contiennent de la magnésie et un alcali en même temps.

La présence de l'*oxyde manganeux*, dont il n'existe ordinairement que de très-petites quantités dans les combinaisons siliciques, est plus facile à constater au moyen du chalumeau, quand il y a fort peu de cette substance, qu'à l'aide de l'analyse par la voix humide (p. 54).

Si la combinaison silicique n'est point décomposée par l'acide chlorhydrique, on la réduit en poudre très-fine, et on la fond dans un creuset de platine, avec le triple de son poids de carbonate potassique ou sodique. Le mieux est de la soumettre auparavant à la lévigation. Quand on mêle la combinaison silicique avec environ cinq parties de carbonate potassique et quatre parties de carbonate sodique, et qu'on chauffe le tout dans un petit creuset de platine, il suffit de la chaleur d'une bonne lampe à esprit de vin pour le faire entrer en fusion et le décomposer complètement; cependant il est bon de prendre alors plus du triple de carbonate alcalin. Pendant la fusion, il s'opère un dégagement d'acide carbonique, qui fait jaillir la masse, de sorte qu'on ne peut point avoir recours à cette méthode dans des analyses quantitatives.

La masse, qui peut être en partie fondue et en partie seulement agglutinée (p. 245), est traitée d'abord par l'eau; après quoi on verse dans la liqueur un excès d'acide chlorhydrique. La liqueur aqueuse est verte, comme la masse rougie elle-même, quelque peu d'*oxyde manganeux* qu'elle contienne. La liqueur verte devient rouge par une petite quantité d'acide chlorhydrique, dont un excès, surtout lorsqu'on la chauffe un peu, finit par la décolorer, avec dégagement de chlore (p. 282); c'est pourquoi cette sursaturation avec de l'acide chlorhydrique ne doit point être faite dans un vaisseau en platine.

La liqueur acide est évaporée jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine, et le résidu traité par l'eau, qui laisse l'*acide silicique* sans le dissoudre (p. 245). Cependant, comme la magnésie, l'alumine et l'oxyde ferrique, après qu'on a évaporé à siccité leurs dissolutions dans l'acide chlorhydrique et chauffé un peu trop fortement le résidu, peuvent ne point se dissoudre en totalité quand on les traite ensuite par l'eau, la masse qui résulte de l'évaporation à siccité est imbibée uniformément d'acide chlorhydrique concentré, avec lequel on la laisse en contact pendant à peu près un quart d'heure. Ensuite on verse de l'eau dessus, on sépare par la filtration l'acide silicique qui ne s'est point dissous, et on traite la liqueur chlorhydrique filtrée de la même manière que la dissolution chlorhydrique, séparée aussi de l'acide silicique, qu'on obtient en décomposant par l'acide chlorhydrique des substances contenant de la silice.

Cependant s'il existe un alcali dans la combinaison silicique, sa présence ne peut point être constatée quand on traite cette dernière par le carbonate potassique ou sodique. Pour se convaincre de la présence ou de l'absence de l'alcali dans la combinaison, il faut encore exécuter une opération à part. S'il n'est question que d'une analyse qualitative, on arrive à un degré suffisant de certitude en divisant la combinaison silicique par la lévigation, la mêlant avec environ quatre ou cinq fois son poids de nitrate barytique réduit en poudre fine, et faisant rougir le mélange avec précaution, dans un creuset d'argent, jusqu'à ce que le nitrate barytique soit décomposé. Il est bon, avant de mêler le nitrate barytique bien pulvérisé avec la combinaison silicique, de le faire sécher pendant long-temps, afin qu'il ne décrépite pas avec trop de force par l'action de la chaleur. On peut se servir d'abord de la flamme d'une lampe à esprit de vin pour chauffer la masse. Celle-ci se boursoufle beaucoup aussitôt que le nitrate barytique commence à se décomposer. Quand elle paraît ne plus monter, on chauffe le creuset d'argent, sur un feu de charbon, avec autant de force qu'on peut le faire sans qu'il fonde.

Après la calcination, on ramollit la masse avec de l'eau, puis on la sursature, dans un verre, avec de l'acide chlorhydrique. La liqueur acide est évaporée jusqu'à siccité dans une capsule de por-

celaine, et la masse sèche imbibée d'acide chlorhydrique concentré; après quoi on la laisse en repos pendant un quart-d'heure environ, puis on verse de l'eau dessus; l'acide silicique reste sans se dissoudre, et on le sépare par la filtration. On ajoute d'abord à la liqueur filtrée un peu d'acide sulfurique, de manière à précipiter la plus grande partie, mais non la totalité, de la baryte, à l'état de sulfate barytique; puis on la sursature, sans préalablement la filtrer, avec une solution de carbonate ammoniacal, ce qui précipite la baryte encore contenue dans la dissolution, ainsi que l'alumine et l'oxyde ferrique de la combinaison silicique. Le précipité est alors séparé par la filtration, et la liqueur filtrée est rapprochée par l'évaporation, qui volatilise en même temps la plus grande partie de l'excès de carbonate ammoniacal. Ensuite on y verse un peu d'acide sulfurique, pour précipiter une petite quantité de baryte qui pourrait s'y trouver encore, attendu que le carbonate barytique n'est point absolument insoluble dans l'eau. Cependant, d'ordinaire alors, la dissolution ne contient encore de la baryte que quand on a lavé pendant fort long-temps le précipité déterminé par le carbonate ammoniacal. Il faut bien se garder de mettre trop d'acide sulfurique.

Après la séparation du précipité par la filtration, s'il s'en produit un, on évapore la liqueur jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu sec, pour détruire les sels ammoniques. Il reste ensuite, à l'état de sulfate, l'*alcali* qui se trouvait contenu dans la combinaison, et dont on peut déterminer la nature par des recherches ultérieures. Si la combinaison contient plusieurs alcalis, on s'en assure par les moyens qui ont été indiqués, p. 566 et p. 596.

Quand il existe de la *magnésie* dans la combinaison, elle se trouve aussi à l'état de sulfate, avec le sulfate alcalin, dont on la sépare en suivant la marche qui a été tracée p. 567.

La décomposition des combinaisons siliciques ne doit point être opérée par le nitrate barytique dans les analyses quantitatives, ainsi qu'il sera dit dans le second volume; mais, dans les analyses qualitatives, il est plus avantageux de l'effectuer avec son secours qu'avec celui du carbonate barytique.

Une autre méthode de décomposer, dans des analyses qualitatives, les combinaisons siliciques qui contiennent un alcali et qui

ne sont point décomposables par les acides, consiste à opérer comme il suit. On réduit la combinaison en poudre très-fine par la lévigation, et l'on en mêle la poudre, dans une capsule en platine, ou dans un creuset de platine un peu grand, avec environ cinq parties de spath fluor finement pulvérisé et exempt de tout corps métallique. A ce mélange on ajoute assez d'acide sulfurique concentré pour que le tout forme une bouillie, après avoir été remué : on ne doit se servir à cet effet que d'une baguette en platine, et non d'un tube de verre. Ensuite on chauffe le vase de platine jusqu'à ce qu'il rougisse faiblement, de manière qu'indépendamment du gaz fluoride silicique et du gaz fluoride hydrique, l'acide sulfurique en excès se volatilise aussi.

Après le refroidissement, on fait tomber la masse rougie dans un verre ordinaire, on verse de l'eau dessus, et on la laisse digérer à chaud pendant long-temps. Ce qui refuse ainsi de se dissoudre consiste en grande partie en sulfate calcique. Le résidu est séparé par la filtration, et lavé à plusieurs reprises. Ensuite on ajoute à la liqueur filtrée une dissolution de carbonate ammoniacal, ou une dissolution d'oxalate ammonique et d'ammoniaque pure, afin de précipiter complètement l'oxyde ferrique, l'alumine et la portion de chaux que l'acide sulfurique aurait pu ne point enlever. On donne au précipité le temps de bien se rassembler dans le fond du vase, puis on filtre. Alors la liqueur filtrée est évaporée à siccité, et le résidu rougi dans un creuset de platine. Ce résidu rougi consiste en sulfate alcalin, qui peut cependant être mêlé avec du sulfate magnésique, si la combinaison qu'on a examinée contenait de la magnésie. En observant quelques précautions particulières, que j'indiquerai dans le second volume, cette méthode peut également être employée dans des analyses quantitatives; cependant il convient en général de n'y avoir recours que quand on veut découvrir seulement un alcali dans des combinaisons siliciques.

Le mieux, dans les analyses tant qualitatives que quantitatives, est de décomposer la combinaison silicique par l'acide fluorhydrique concentré, quand l'acide chlorhydrique ne l'attaque point, et qu'il s'agit de déterminer l'alcali qu'elle contient. Cette méthode ne peut pourtant être mise en pratique que lorsqu'on a une cornue en platine à sa disposition, parce que l'acide fluorhydrique n'est

point facile à conserver, et qu'on ne saurait le préparer rapidement, à l'état de pureté, avec du spath fluor pulvérisé et de l'acide sulfurique concentré, qu'au moyen de la distillation dans une cornue en platine; à défaut d'une cornue en platine, on est forcé de prendre une cornue en plomb.

L'acide fluorhydrique ne peut servir à cette décomposition qu'autant qu'il est concentré. La combinaison silicique qu'on veut examiner est réduite en poudre fine par la lévigation; on fait ensuite sécher la poudre, on la met dans un creuset de platine, on verse l'acide dessus, ce qui produit une réaction violente, et on remue le tout avec une baguette en platine, puis on ajoute avec précaution de l'acide sulfurique, et l'on évapore jusqu'à siccité, en ayant soin, sur la fin, de chauffer le creuset jusqu'à ce qu'il rougisse faiblement, afin de volatiliser complètement tout le gaz fluoride silicique qui s'est produit, ainsi que le gaz fluoride hydrique et l'excès d'acide sulfurique. On peut verser un peu d'acide chlorhydrique concentré sur le résidu, pour rendre solubles dans l'eau l'alumine, l'oxyde ferrique et la magnésie, dont les combinaisons deviennent insolubles quand on les chauffe avec force.

Cette méthode de décomposer les combinaisons siliciques par l'acide fluorhydrique permet d'y découvrir aisément la présence de tous les principes constituans, à l'exception de l'acide silicique, qui se volatilise sous la forme de gaz fluoride silicique. Un quart d'heure après avoir imbibé la masse d'acide chlorhydrique, on verse dessus de l'eau, qui laisse ordinairement un peu d'acide silicique sans le dissoudre : cependant il ne faut pas filtrer de suite, parce qu'alors l'acide silicique passe aisément à travers le filtre, et rend la liqueur trouble.

Si la combinaison contient de la chaux, on doit bien laver le résidu laissé par l'eau, afin que celle-ci dissolve le sulfate calcique qui s'est produit. On verse alors dans la dissolution de l'ammoniaque, qui précipite l'*oxyde ferrique* et l'*alumine*. Après la filtration, la *chaux* est précipitée à son tour par l'acide oxalique et l'ammoniaque, et la liqueur séparée du précipité par la filtration est évaporée jusqu'à siccité. On fait rougir encore le résidu, pour volatiliser les sels ammoniques; après quoi l'*alcali* reste, à l'état

de sulfate. Il peut être mêlé avec du sulfate magnésique, si la combinaison contenait de la *magnésie*.

Il existe encore quelques combinaisons siliciques, peu nombreuses, qu'on ne peut décomposer complètement ni par les acides, ni en les faisant rougir avec du carbonate alcalin, et qui résistent aussi à l'action de l'acide fluorhydrique. Elle ont été citées p. 247. Dans une analyse qualitative, on s'y prend de la manière suivante pour les décomposer. On réduit la combinaison en poudre fine par la lévigation, on met la poudre dans un creuset d'argent, on verse dessus une dissolution très-concentrée de potasse pure, puis on évapore rapidement jusqu'à siccité, en remuant avec une spatule d'argent; ensuite on fait rougir le résidu dans le creuset, en chauffant ce dernier autant que l'argent peut le supporter sans fondre. La masse rougie est alors ramollie avec de l'eau, et lavée dans un verre ordinaire, puis traitée de la même manière que les combinaisons siliciques qui ont été rougies avec du carbonate alcalin.

Cependant la nature nous offre encore plusieurs combinaisons siliciques dans lesquelles, indépendamment des principes constituans énumérés jusqu'ici, et qui sont les plus fréquens, on en trouve d'autres encore qui sont plus rares. Ces combinaisons plus rares dans les composés siliciques y existent souvent en très-petites quantités, de sorte qu'il n'est pas rare qu'on ne s'aperçoive pas de leur présence dans des analyses qualitatives. Il ne suffit donc pas, en les rapportant, de dire quelles sont les combinaisons siliciques dans lesquelles on les a rencontrées jusqu'à présent, et il faut encore faire connaître la méthode à l'aide de laquelle on constate le mieux leur présence.

1° *Baryte*. Elle n'a été trouvée jusqu'à présent que dans l'*harmotome barytique* et dans le *brewsterite*. La meilleure méthode pour la dégager de la liqueur chlorhydrique séparée de l'acide silicique par la filtration consiste à verser dans cette liqueur de l'acide sulfurique, qui la précipite à l'état de sulfate barytique insoluble. Si le minéral contenait aussi beaucoup de chaux, il se précipiterait en même temps du sulfate calcique; mais l'eau suffirait déjà pour séparer ce dernier sel du sulfate barytique. Dans le cas seulement où la combinaison contiendrait de la strontiane ou

de l'oxyde plombique, l'acide sulfurique précipiterait aussi ces bases de la dissolution chlorhydrique. Il a été dit p. 586 comment on doit s'y prendre pour distinguer la baryte de ces deux oxydes, à l'état de sulfate.

2° *Strontiane*. Connel l'a trouvée, conjointement avec la baryte et la chaux, dans le brewsterite. On la précipite, par l'acide sulfurique, de la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration; puis, pour la séparer de la baryte et de la chaux, s'il s'en était précipité avec elle, on suit les méthodes décrites p. 566.

3° *Glucine*. Elle se trouve dans l'*émeraude*, l'*euclase*, la *cymophane* et l'*helvine*. Dans les trois premières de ces combinaisons, elle est accompagnée d'alumine, avec laquelle on peut aisément la confondre. Lorsque, dans le cours de l'analyse, après avoir séparé la liqueur de l'acide silicique, par la filtration, on y verse de l'ammoniaque, le précipité produit par ce réactif contient la glucine qui existe dans la combinaison. Pour constater la présence de cette terre, on dissout le précipité encore humide dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique, et à la dissolution concentrée on ajoute une dissolution de carbonate ammoniacal, en assez grand excès, avec lequel on laisse le précipité en contact pendant quelque temps, et de préférence dans un flacon qui puisse être bouché. Après la filtration du résidu qui ne s'est pas dissous, la glucine se trouve dans la liqueur filtrée, de laquelle on peut l'obtenir par l'évaporation. On l'essaie à l'aide des réactifs, ainsi qu'il a été dit p. 40.

L'helvine contient tant d'oxyde manganeux, qu'à moins de filtrer rapidement la glucine précipitée par l'ammoniaque, elle entraîne une certaine quantité de cet oxyde, dont on peut cependant la débarrasser par la dissolution dans de la potasse pure.

La glucine existe aussi en petite quantité dans quelques variétés de *gadolinite*, à l'analyse desquelles on peut la séparer de l'yttria par la dissolution dans de la potasse pure.

Comme la glucine a beaucoup de ressemblance avec l'alumine, il est nécessaire d'examiner si l'alumine qu'on a obtenue en analysant des combinaisons siliciques n'en contient point. A cet effet, on l'essaie au chalumeau avec une dissolution de nitrate cobaltique (p. 39). S'il se produit ainsi une couleur bleue pure, l'alumine

est exempte de glucine; si l'on obtient un bleu sale, il est prudent de soumettre l'alumine à l'action des réactifs capables d'y déceler la présence de la glucine.

4° *Thorine*. Cette terre n'a été trouvée par Berzelius que dans le *thorite*. Il a employé la méthode suivante pour la mettre en évidence et la séparer des autres principes constituans. Après avoir décomposé le minéral réduit en poudre par l'acide chlorhydrique, la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration fut précipitée par l'ammoniaque, le précipité dissous dans de l'acide chlorhydrique, et le liquide acide débarrassé par le gaz sulfide hydrique de quelques traces d'oxyde plombique et d'oxyde stannique. La liqueur séparée par la filtration des sulfures métalliques précipités fut évaporée jusqu'à siccité, le résidu redissous dans de l'eau, et la dissolution bouillie avec une dissolution de potasse, qui dissolvit une trace d'alumine et précipita la thorine. Pour dégager celle-ci de l'oxyde ferrique, de l'oxyde manganeux et de l'oxyde uranique, elle fut redissoute dans de l'acide chlorhydrique; la dissolution fut ensuite neutralisée avec de l'ammoniaque, et concentrée par l'évaporation. Alors on la laissa en contact avec des cristaux de sulfate potassique, aussi long-temps qu'elle voulut en dissoudre; le précipité pulvérulent qui résulta de là fut lavé avec une dissolution saturée de sulfate potassique, dans laquelle le sel double de thorine est insoluble (p. 43), puis dissous dans de l'eau chaude, et précipité de nouveau par une dissolution de potasse.

5° *Yttria*. Elle se rencontre dans les *gadolinites*, ainsi que dans l'*orthite* et le *pyrorthite*. Quand on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution séparée de l'acide silicique par la filtration, l'yttria existe dans le précipité qui résulte de là. En traitant ce précipité par une dissolution de potasse pure, on sépare l'yttria de l'alumine et de la glucine, s'il s'y en trouve. On dissout dans de l'acide chlorhydrique ce que la potasse a refusé de dissoudre; on étend la dissolution d'une petite quantité d'eau, et, en y plongeant une croûte cristalline de sulfate potassique, on précipite l'oxyde céreux, que contiennent toujours les gadolinites et les orthites; il faut laisser les cristaux de sel en contact avec la liqueur pendant vingt-quatre heures; le précipité qui se forme est lavé avec une dissolution saturée de sulfate potassique, dans laquelle l'oxyde cé-

reux est insoluble, mais l'yttria soluble (p. 45 et 47). La liqueur filtrée contient ensuite l'yttria, qu'on en peut précipiter au moyen de l'ammoniaque; cependant ce réactif précipite en même temps qu'elle de l'oxyde ferrique, qui existe à l'état d'oxyde ferreux dans les minéraux en question. On parvient à séparer suffisamment ces deux substances l'une de l'autre en saturant exactement la liqueur acide avec de l'ammoniaque, avant de la précipiter par cet alcali, et y versant ensuite une dissolution de succinate ammonique, qui précipite l'oxyde ferrique, à l'état de succinate ferrique. L'ammoniaque, versée alors en excès dans la liqueur filtrée, en précipite l'yttria.

6° *Oxyde céreux*. Il se trouve dans la *cérite* et la *cérine*, ainsi que dans les *gadolinites*, l'*orthite*, le *pyrorthite*, et en général dans tous les minéraux contenant de l'yttria, qu'il paraît accompagner presque toujours. Il vient d'être dit, en parlant de cette dernière, qui a beaucoup de ressemblance avec lui, comment on doit s'y prendre pour les séparer l'un de l'autre.

7° *Zircone*. Elle fait partie essentielle du *zircon*, et, d'après Stromeyer, de l'*eudyalite*.

Après la décomposition du zircon par de l'alcali pur, qui est difficile à effectuer, on traite la masse rougie, comme à l'ordinaire, par de l'acide chlorhydrique, et l'on sépare également l'acide silicique par l'évaporation; mais il faut ici employer une chaleur très-faible; car, sans cette précaution, outre l'acide silicique séparé, il peut aussi rester ensuite beaucoup de zircone non dissoute dans l'acide chlorhydrique. On sépare l'acide silicique par la filtration, et on verse de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée, pour précipiter la zircone. Si le zircon contient des traces d'oxyde ferrique, celui-ci se précipite avec la zircone.

Dans l'eudyalite, la zircone est combinée non-seulement avec de l'acide silicique, mais encore avec de la chaux, de la soude, de l'oxyde ferrique, de l'oxyde manganique et une petite quantité de chlorure sodique. Après la décomposition par l'acide chlorhydrique et la séparation de l'acide silicique, la zircone est précipitée par l'ammoniaque, comme dans l'analyse du zircon; l'oxyde ferrique se précipite en même temps qu'elle. Dans une analyse qualitative, on parvient à séparer assez exactement l'oxyde ferrique de

la zircone, en rassemblant le précipité sur un filtre, et le faisant fortement rougir ; la zircone devient par-là insoluble dans l'acide chlorhydrique (p. 50), à l'aide duquel on peut dépouiller la masse rougie de la plus grande partie de l'oxyde ferrique. Une meilleure méthode pour séparer la zircone de l'oxyde ferrique, et qu'on emploie aussi dans les analyses quantitatives, consiste à verser dans la dissolution chlorhydrique de la zircone et de l'oxyde ferrique, de l'acide tartrique, en présence duquel les deux bases ne sont point précipitées par les alcalis de leurs dissolutions (p. 59 et p. 76), après quoi le sulfhydrate ammonique, versé dans la dissolution sursaturée avec de l'ammoniaque, précipite l'oxyde ferrique à l'état de sulfure de fer. Pour obtenir la zircone contenue dans la liqueur séparée du sulfure de fer par la filtration, il faut évaporer cette liqueur jusqu'à siccité, et faire rougir le résidu sec, au contact de l'air, jusqu'à ce que le charbon de l'acide tartrique soit brûlé : la zircone reste alors à l'état d'insolubilité dans les acides.

8° *Oxyde zincique.* Cet oxyde se trouve dans le *zinc silicaté*. Pour le trouver dans cette combinaison, après avoir séparé la liqueur chlorhydrique de l'acide silicique, par la filtration, on la débarrasse des traces d'oxyde plombique et d'oxyde stannique qui y sont contenues, au moyen de la dissolution du sulfide hydrique; puis on sursature la liqueur avec de l'ammoniaque, et on y verse du sulfhydrate ammonique, ce qui précipite l'oxyde zincique en blanc, à l'état de sulfure de zinc, qu'il est aisé de reconnaître pour tel. L'oxyde zincique est moins facile à découvrir au chalumeau dans le zinc silicaté, parce qu'il ne donne que difficilement une fumée de zinc lorsqu'on le traite avec de la soude, sur du charbon, à la flamme intérieure.

9° *Oxyde niccolique.* Il entre, comme partie constituante, dans la *pimélite* ; il existe aussi en très-petite quantité dans la *chrysoprase*, et, suivant Stromeyer, dans quelques espèces d'*olivine*. Il suffit déjà du chalumeau pour le trouver dans la pimélite, celle-ci donnant les réactions de l'oxyde niccolique quand on la traite avec le borax et le sel de phosphore (p. 68) ; on obtient aussi beaucoup de nickel métallique réduit, en la traitant avec de la soude, sur du charbon. Dans l'analyse qualitative des autres minéraux, le meil-

leur moyen de reconnaître la petite quantité d'oxyde niccolique consiste à prendre la liqueur chlorhydrique qu'on a séparée de l'acide silicique par la filtration, à y verser de l'ammoniaque en excès, et à ajouter un peu de sulfhydrate ammonique à la liqueur filtrée; il se produit par-là un faible précipité noir, de sulfure de nickel, qu'on examine ultérieurement, afin d'en constater la nature.

10° *Oxyde cadmique.* Pour découvrir cet oxyde, qui peut bien se rencontrer dans certaines variétés de zinc silicaté, le mieux serait, dans une analyse qualitative, de prendre la liqueur chlorhydrique séparée de l'acide silicique par la filtration, et étendue d'eau, et d'y faire passer un courant de gaz sulfide hydrique; il se précipiterait un sulfure de cadmium jaune; mais en même temps aussi des traces d'oxyde plombique et d'oxyde stannique, qui pourraient être contenues dans la combinaison, seraient également précipitées, à l'état de sulfure métallique.

11° *Oxyde plombique.* Des traces d'oxyde plombique ont été trouvées dans plusieurs combinaisons silicifères, comme, par exemple, dans le *thorite*, le *zinc silicaté*, etc. Ces traces d'oxyde plombique peuvent être contenues en totalité dans la liqueur chlorhydrique séparée de l'acide silicique par la filtration. Des quantités plus considérables d'oxyde plombique ne se dissoudraient qu'en partie, à l'état de chlorure plombique, et ne pourraient point être séparées complètement de l'acide silicique par le lavage : ce motif fait qu'au lieu d'acide chlorhydrique, c'est de l'acide nitrique qu'il faut employer pour décomposer la combinaison; puis, avant de traiter la liqueur acide par l'ammoniaque, on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, qui précipite l'oxyde plombique, à l'état de sulfure de plomb, qu'on peut alors examiner de plus près. Ordinairement il faut encore la traiter par le sulfhydrate ammonique, afin d'en séparer des traces de sulfure d'étain, parce que, communément, les traces d'oxyde plombique sont accompagnées de traces d'oxyde stannique dans les combinaisons siliciques.

12° *Oxydes d'urane.* L'oxyde uranique fait la base du minéral appelé *pechblende.* On le trouve aussi en petite quantité dans plusieurs combinaisons siliciques, comme dans le *thorite.* Pour dé-

couvrir dans ces corps des traces d'oxyde uranique, après avoir séparé l'acide silicique, et sursaturé la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque, on dissout le précipité qui résulte de là dans de l'acide chlorhydrique, et l'on verse de la potasse dans la dissolution. Le précipité déterminé par ce réactif est mis ensuite en digestion avec une dissolution concentrée de carbonate ammoniacal, ce qui dissout l'oxyde uranique. La dissolution peut être évaporée jusqu'à siccité, et la masse sèche mise en digestion avec de l'acide acétique étendu, qui dissout l'oxyde uranique. La dissolution a une couleur jaune; l'ammoniaque y fait naître un précipité jaune, qui, au chalumeau, se comporte comme il a été dit p. 92.

13° *Oxyde cuivrique*. Il est un des principaux élémens de la *dioptase* et de la *malachite siliceuse*. Quand on a décomposé ces substances par l'acide chlorhydrique, la liqueur acide, séparée de l'acide silicique par la filtration, ne contient pas d'autre principe constituant essentiel que l'oxyde cuivrique. Cet oxyde a été trouvé en très-petite quantité dans quelques espèces d'*idocrase* de Norwége, dans la *cérine*, dans l'*allophane*, et dans le *schiste alumineux*, où il suffit déjà du chalumeau, employé à la manière ordinaire, pour constater sa présence (p. 100). Cependant, lorsqu'on procède par la voie humide, si l'on veut ne point omettre les traces d'oxyde cuivrique, il faut, après avoir traité les minéraux par du carbonate alcalin, décomposé la masse rougie au moyen de l'acide chlorhydrique, et séparé l'acide silicique par la filtration, faire passer, à travers la liqueur acide filtrée, un courant de gaz sulfide hydrique, qui précipite les traces d'oxyde cuivrique, à l'état de sulfure de cuivre.

14° *Oxyde stannique*. Il paraît exister dans un très-grand nombre de combinaisons silicifères; cependant il n'y entre jamais que comme partie constituante extrêmement peu essentielle, de sorte que dans l'analyse on doit s'attacher principalement à en découvrir les traces. Berzelius a trouvé des vestiges d'oxyde stannique dans quelques espèces d'*émeraude*, dans l'*euclase*, dans le *zinc silicaté*, et dans le *thorite*. Mais cet oxyde existe à coup sûr dans un très-grand nombre d'autres minéraux encore; seulement sa présence n'y a point encore été remarquée jusqu'à présent.

La plus sûre manière de le reconnaître consiste à faire passer un

courant de gaz sulfide hydrique dans la liqueur chlorhydrique séparée de l'acide silicique par la filtration; l'oxyde stannique se convertit par-là en sulfure d'étain, et il se précipite à cet état, même lorsqu'il n'existe qu'en quantité extrêmement faible dans la dissolution; cependant la précipitation n'a pas lieu sur-le-champ dans ce dernier cas; elle ne s'effectue qu'au bout d'un certain laps de temps, et principalement après qu'on a fait chauffer la liqueur acide (p. 151).

Lorsque la combinaison silicique contient simultanément de l'oxyde plombique ou un autre oxyde métallique susceptible d'être précipité de la dissolution acide, par le gaz sulfide hydrique, à l'état de sulfure métallique, ce qui peut déjà, dans la plupart des cas, se reconnaître à la couleur du précipité, le sulfure métallique obtenu doit être traité par le sulfhydrate ammonique, qui dissout le sulfure d'étain. Il ne faut qu'évaporer à siccité cette dissolution de sulfure d'étain dans un creuset en platine, et faire rougir le résidu; on obtient ainsi de l'oxyde stannique, qu'on doit traiter au chalumeau, sur du charbon, avec de la soude, pour le réduire en étain métallique.

Cependant, il est quelques cas où les traces d'oxyde stannique forment avec des bases, notamment avec de la glucine, des combinaisons qui, après la décomposition de la combinaison silicique, ne se dissolvent qu'incomplètement ou fort difficilement dans l'acide chlorhydrique; c'est ce qui arrive quand on fait fondre à la manière ordinaire, avec du carbonate alcalin, l'euclase et l'émeraude, qui contiennent de l'oxyde stannique. Après qu'on a sursaturé la masse rougie avec de l'acide chlorhydrique, il reste une poudre blanche, qu'on distingue aisément, soit d'un reste de la pierre qui n'aurait pas été décomposé, soit de l'acide silicique mis en liberté, et qu'on peut sans peine aussi séparer de ce dernier. Cette poudre blanche est une combinaison d'oxyde stannique avec de la glucine, et l'eau la dissout facilement, après qu'on l'a fondue avec du bisulfate potassique; le gaz sulfide hydrique dont on fait passer un courant à travers cette dissolution en précipite l'oxyde stannique, sous la forme de sulfure d'étain, qui donne un grain d'étain lorsqu'on le traite au chalumeau, sur du charbon, avec de la soude.

Quand la combinaison silicique qui contient des traces d'oxyde

stannique est traitée immédiatement au chalumeau, avec de la soude, sur du charbon, on n'obtient pas de traces sensibles d'étain réduit.

15° *Oxyde chromique.* Cet oxyde se rencontre fréquemment aussi dans les combinaisons siliciques; mais, la plupart du temps, il n'y entre que comme partie constituante non essentielle. Plusieurs de ces combinaisons, par exemple l'*émeraude* du Pérou, lui sont redevables de leur belle couleur verte. Cependant cette couleur verte n'est pas toujours due à sa présence, comme par exemple dans celles de la Sibérie et du pays de Salzbourg. Mais les combinaisons siliciques paraissent ne pas être seulement teintes en vert par de petites quantités d'oxyde chromique; elle doivent aussi quelquefois à cette substance une couleur rouge de sang, cas dans lequel est par exemple le *pyrope.* Ces combinaisons siliciques colorées en rouge de sang par l'oxyde chromique ont la propriété de devenir noires et opaques par la seule action de la chaleur; en se refroidissant peu à peu, elles acquièrent, vues à contre-jour, une teinte jaunâtre, ou une belle couleur verte de chrome, et, après l'entier refroidissement, elles ont repris leur couleur naturelle. De petites quantités d'oxyde chromique ont été trouvées aussi dans le *spath chatoyant* et dans quelques espèces de *serpentine.*

Lors même que la quantité d'oxyde chromique est très-faible dans les combinaisons siliciques, on peut souvent constater sa présence par le secours seul du chalumeau, attendu que ces combinaisons communiquent aux flux de borax ou de sel de phosphore, après le refroidissement complet, une couleur verte de chrome, qui cependant est en général très-faible, comme, par exemple, lorsqu'on opère sur l'émeraude du Pérou. Néanmoins, lorsque la combinaison contient en même temps beaucoup d'oxyde ferrique, les flux acquièrent par elle la couleur verte ordinaire du fer, sans qu'on puisse apercevoir dans cette teinte aucun mélange appréciable de vert de chrome.

Quand la combinaison peut être décomposée au moyen de l'acide chlorhydrique, la présence de l'oxyde chromique se constate, par la voie humide, dans le précipité que l'ammoniaque a fait naître quand on l'a mêlée avec la liqueur chlorhydrique séparée

de l'acide silicique par la filtration. Lors même que le chrome existe à l'état d'acide chromique dans la combinaison silicique, il se trouve à celui d'oxyde chromique dans ce précipité, qui peut contenir en outre de l'oxyde ferrique, de l'alumine, etc. On le fait sécher ; puis on le fait bouillir, s'il y a de l'alumine dedans, avec une dissolution de potasse pure, qui dissout l'alumine, en laissant de l'oxyde ferrique et de l'oxyde chromique. On peut alors fondre ces deux oxydes, dans un petit creuset en porcelaine, avec du nitrate potassique, et traiter la masse fondue par l'eau : celle-ci dissout du chromate potassique, et laisse l'oxyde ferrique. On neutralise ensuite la dissolution par le moyen de l'acide nitrique, et l'on précipite l'acide chromique à l'aide du nitrate mercureux, du nitrate barytique ou du nitrate plombique. Le précipité obtenu est traité au chalumeau, pour y constater la présence du chrome.

Lorsqu'on décompose une combinaison silicique qui contient de l'oxyde chromique, en la fondant avec du carbonate alcalin, il arrive fréquemment qu'après avoir traité la masse rougie par l'acide chlorhydrique, on obtient un acide silicique qui a une teinte brune et qui est mêlé avec du chromate chromique brun. Cependant si l'on fait fondre cet acide silicique brun avec du nitrate potassique, dans un petit creuset en porcelaine, qu'on mette la masse fondue en digestion dans de l'eau et de l'acide chlorhydrique, qu'on évapore la liqueur jusqu'à siccité, et qu'ensuite on traite le résidu sec, comme à l'ordinaire, par l'acide chlorhydrique et l'eau, il reste de l'acide silicique blanc, tandis que la dissolution contient de l'oxyde chromique. On parvient plus aisément encore à réduire complètement l'acide chromique en oxyde chromique, si, pendant qu'on évapore la liqueur chlorhydrique à siccité, on y ajoute un peu d'alcool.

16° *Acide titanique*. L'acide titanique combiné avec l'acide silicique n'entre, comme partie constituante essentielle, que dans le *titanite* (sphène), qui contient en outre de la chaux. L'acide titanique existe en très-grande quantité dans ce minéral, et cependant sa présence n'est pas très-facile à y constater au chalumeau par la couleur que cet acide communique ordinairement aux flux, quoique la présence de l'acide silicique et de la chaux ne puisse pas s'opposer à la manifestation de cette couleur caractéristique. Un globule

de borax qu'on traite avec du titanite, à la flamme intérieure du chalumeau, ne se colore point en bleu, et un globule de sel de phosphore n'est teint en bleu, par cette même substance, que quand on laisse le mélange exposé pendant long-temps au feu de réduction.

Des traces très-faibles d'acide titanique se trouvent, comme partie constituante non essentielle, dans quelques minéraux, ainsi qu'il arrive à l'oxyde stannique. On en a rencontré dans la *cymophane*, dans le *cyanite*, dans quelques espèces de *mica*, dans l'*achmite*. Lorsqu'on fait rougir ces minéraux, à la manière ordinaire, avec du carbonate alcalin, et qu'ensuite on traite les masses rougies par l'acide chlorhydrique et l'eau, l'acide titanique se dissout dans l'acide chlorhydrique, à l'état de titanate alcalin. Si alors on évapore le liquide acide, à une chaleur très-douce, pour provoquer la séparation de l'acide silicique, outre l'alumine, l'oxyde ferrique et autres principes constituans qui se dissolvent, l'acide titanique se redissout aussi, mais se précipite ensuite, simultanément avec l'alumine et l'oxyde ferrique, quand on vient à verser de l'ammoniaque dans la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration. Lorsqu'on fait rougir ce précipité, après l'avoir séché, et qu'ensuite on le traite par l'acide chlorhydrique, la plus grande partie de l'acide titanique reste sans se dissoudre, et on peut le reconnaître pour tel au chalumeau, quoiqu'il ne soit pas parfaitement pur, mais doive une teinte rougeâtre à une certaine quantité d'oxyde ferrique. Si, après avoir fait rougir le minéral avec du carbonate alcalin, une trop forte chaleur a été employée pour déterminer l'acide silicique à se séparer de la liqueur chlorhydrique, il est à craindre, surtout si l'évaporation a été poussée jusqu'au degré de l'ébullition, que, lorsqu'on viendra ensuite à traiter les traces d'acide titanique par l'acide chlorhydrique et par l'eau, la plus grande partie de cet acide ne se dissolve pas et reste avec l'acide silicique.

17° *Acide tantalique*. Jusqu'à présent il n'a été trouvé par Berzelius que comme partie constituante non essentielle dans quelques espèces d'*émeraude*. Lorsqu'on fait rougir ce minéral avec du carbonate alcalin, et qu'ensuite on le décompose par l'acide chlorhydrique, les traces d'acide tantalique ne restent point mêlées avec l'acide silicique, comme on devrait le présumer; mais elles se trou-

vent dissoutes, conjointement avec la glucine et l'alumine, dans la liqueur chlorhydrique séparée de ce dernier par la filtration. Si l'on dissout la glucine dans une dissolution de carbonate ammoniacal, les traces d'acide tantalique suivent aussi cette terre; mais on parvient à les séparer l'un de l'autre en dissolvant la glucine dans de l'acide chlorhydrique, après la calcination : de cette manière, l'acide tantalique reste, mêlé avec de l'acide silicique.

13° *Acide borique.* On l'a rencontré dans un grand nombre de minéraux, où il est tantôt plus et tantôt moins abondant. Il forme un des principaux matériaux constituans du *datholite* et du *botryolite*. Il a été trouvé en plus petite quantité dans les diverses espèces de *tourmaline* et d'*axinite*. Turner, en opérant avec le chalumeau ainsi qu'il a été dit p. 241, a constaté aussi la présence de cet acide dans la *topaze* du Brésil, de même que dans un *grenat* de Norwége (colophonite), et C.-G. Gmelin l'a découvert de la même manière dans quelques espèces de *mica*, de *lépidolite* et de *pinite*. Cependant, d'après Kersten, le chalumeau n'est pas un moyen parfaitement certain de reconnaître l'acide borique, attendu que d'autres minéraux qui ne contiennent aucune trace de cet acide, comme, par exemple, quelques espèces de spath fluor, donnent une réaction analogue quand on les traite ainsi.

La méthode la plus certaine pour constater la présence de l'acide borique dans les combinaisons siliciques qui sont susceptibles d'être décomposées par un acide, consiste à les réduire en poudre et à les décomposer par de l'acide sulfurique concentré; après quoi, sans séparer l'acide silicique, on ajoute à la liqueur de l'alcool, auquel on met le feu. La couleur verte de la flamme de l'alcool atteste la présence de l'acide borique. L'acide chlorhydrique ne doit pas être substitué à l'acide sulfurique pour opérer la décomposition de la combinaison silicique, d'après des motifs qui ont été développés p. 240.

Si la combinaison silicique résiste à l'action des acides, on la réduit en poudre très-fine; on fait rougir celle-ci avec environ le triple de son poids de carbonate potassique ou sodique; on décompose la masse rougie au moyen d'un acide sulfurique qui n'a été étendu que d'une petite quantité d'eau, et l'on verse ensuite dessus de l'alcool, dont la flamme prend une couleur verte, lors même

que la combinaison ne contient qu'une très-faible proportion d'acide borique.

19° *Acide phosphorique.* Cet acide se rencontre aussi en petites quantités dans des combinaisons silicifères. Jusqu'à présent on ne l'a trouvé que dans le *sordawalite* et dans quelques espèces de *épidolite*. Cependant, il est vraisemblable qu'il existe aussi en petites quantités dans plusieurs autres combinaisons siliciques ; car sa présence peut aisément passer inaperçue lorsque, dans l'analyse, on ne s'attache pas, d'une manière spéciale, à la constater. Cet acide paraît surtout exister dans plusieurs des minéraux silicifères qui contiennent de petites quantités de combinaisons de fluor.

Pour trouver l'acide phosphorique dans ces combinaisons, qu'elles soient ou non susceptibles de se laisser décomposer par les acides, on les fait rougir avec trois à quatre fois leur poids de carbonate sodique ou potassique, et l'on traite la masse rougie par l'eau, qui ne dissout que le carbonate alcalin en excès, ainsi que du phosphate alcalin, quand les bases contenues dans la combinaison qu'on examine sont insolubles dans le carbonate alcalin.

La présence de l'acide phosphorique dans la dissolution, lors même que la quantité en est très-faible, se reconnaît de la manière suivante : on commence par sursaturer cette dissolution avec de l'acide nitrique, ou mieux avec de l'acide acétique, et l'on ajoute ensuite une dissolution d'acétate plombique, ce qui donne lieu à un précipité de phosphate plombique, qu'on reconnaît aisément pour tel au chalumeau (p. 223). On peut aussi, à l'aide du nitrate argentique, constater la présence de l'acide phosphorique dans la dissolution saturée avec de l'acide nitrique.

Il est impossible de constater au chalumeau la présence de l'acide phosphorique dans des combinaisons siliciques, en suivant la marche qui a été tracée p. 230, parce qu'il existe toujours en trop petite quantité pour qu'on puisse exécuter cette expérience.

20° *Carbone.* Parmi les combinaisons siliciques existantes dans la nature, la seule qui contienne du carbone en quantité considérable est le *pyrorthite*. Pour constater sa présence dans ce minéral, il suffit de chauffer doucement celui-ci au chalumeau, et de le faire ensuite rougir sur un point : il prend feu, puis continue à brûler seul, sans donner cependant ni flamme ni fumée, après quoi

le minéral est blanc ou d'un gris blanc. Le pyrorthite, mêlé avec du nitrate potassique, fuse aussi, quand on le chauffe, comme font les substances qui contiennent du carbone.

Des quantités très-petites de carbone ou plutôt de substances organiques carbonées, dont on ne connaît point encore la composition, se trouvent dans un fort grand nombre de combinaisons siliciques, et sont cause que celles-ci noircissent quand on les chauffe dans un petit matras, sur une lampe à esprit de vin; la couleur noire disparaît par l'application de la chaleur à l'air libre, le carbone brûlant alors. C'est ce qui a lieu principalement pour les combinaisons siliciques contenant beaucoup de magnésie et en même temps de l'eau, comme la *pierre de lard*, l'*écume de mer*, le *picrosmine*, le *pyrallolite*, la *serpentine*, l'*agalmatolite*, le *pimélite*, le *chondrodite* et le *coupholite*.

Quelques combinaisons siliciques contiennent de l'*acide carbonique*, mais la plupart du temps par l'effet seulement d'un mélange de carbonate calcique ou d'autres carbonates. Ces minéraux font effervescence lorsqu'après les avoir pulvérisés, on verse de l'acide chlorhydrique sur leur poudre.

21° *Fluor*. Il existe en assez grande proportion dans la *topaze*, le *chondrodite* et quelques espèces de *mica*, notamment celles qui contiennent de la lithine. On en a trouvé des quantités plus faibles dans un très-grand nombre d'autres combinaisons siliciques, notamment dans la plupart des espèces de *mica*, qui cependant n'en contiennent pas toutes, dans presque toutes les espèces d'*amphibole*, dans le *carpholite*, dans l'*apophyllite*, et dans quelques espèces de *chabasie* et de *scapolite*. Le chalumeau, appliqué comme il a été dit (p. 380), suffit déjà, en général, pour faire aisément constater la présence du fluor dans quelques-unes de ces combinaisons siliciques, mais seulement dans celles qui contiennent en même temps une quantité d'eau plus ou moins considérable. Cependant s'il ne s'y trouve aucune trace d'eau, on court le risque, dans l'analyse, de ne pas apercevoir des proportions même assez fortes de fluor. Il faut alors recourir à la méthode qui a été indiquée p. 379.

Lorsqu'on croit avoir reconnu, à l'aide du chalumeau, qu'une combinaison de fluor existe dans les combinaisons siliciques qu'on

essaie, il faut s'en convaincre positivement par un examen plus rigoureux encore, surtout s'il n'y a que des traces de la combinaison de fluor et si la combinaison silicique n'est pas de nature à se laisser décomposer par l'acide sulfurique. Cette conviction s'acquiert à l'aide des moyens qui ont été décrits p. 379. Quand on a suivi cette méthode, on obtient un précipité de fluorure calcique, lors même que la combinaison silicique ne contenait que de simples traces d'une combinaison de fluor. Le fluorure calcique ainsi obtenu doit être décomposé par l'acide sulfurique, d'après le procédé connu, et dont il a été parlé p. 377, afin de constater si le verre est corrodé, phénomène qui ne laisse aucun doute sur la présence du fluor.

Il est à remarquer, au reste, que le précipité déterminé par le chlorure calcique peut contenir, indépendamment du fluorure calcique, d'autres combinaisons insolubles de chaux avec des acides, s'il existait de ces derniers dans la combinaison silicique. Le fluorure calcique peut surtout être accompagné, dans ce précipité, par du phosphate calcique, ou généralement par des combinaisons de chaux avec les acides qui ont été énumérés p. 372. Cependant il faut y rechercher avec le plus grand soin la présence de l'acide phosphorique, parce que, ainsi qu'il a été déjà dit (p. 627), cet acide existe très-fréquemment dans des minéraux qui contiennent des combinaisons de fluor. Ainsi, après avoir décomposé le précipité par l'acide sulfurique, dans un creuset en platine, afin d'acquérir, par la corrosion du verre, la certitude de l'existence du fluor, on traite le résidu par une grande quantité d'eau; celle-ci dissout l'acide sulfurique mis en excès, ainsi que le sulfate calcique qui s'est produit, et laisse le phosphate calcique, qu'on peut alors soumettre à un examen ultérieur.

22° *Chlore.* On a trouvé le chlore, mais toujours en très-petite quantité, dans plusieurs combinaisons siliciques, notamment dans le *sodalite*, l'*eudialite* et le *pyrosmalite*. Pour découvrir la présence d'une combinaison de chlore dans des combinaisons siliciques décomposables par les acides, on les décompose par l'acide nitrique, en ayant soin néanmoins d'éviter, quand il est possible, toute application de chaleur; si l'on ne peut se dispenser de recourir à cette dernière, le mieux est de laisser l'acide nitrique agir sur la

poudre du minéral, dans un flacon bouché à l'émeri. Après avoir séparé la liqueur de l'acide silicique par la filtration, on y verse une dissolution de nitrate argentique, qui précipite du chlorure argentique, facile à reconnaître. Si ensuite on veut encore aller à la recherche des autres principes constituans, on filtre la liqueur, pour la séparer du chlorure argentique, et on y verse de l'acide chlorhydrique, pour la débarrasser de l'oxyde argentique qui aurait pu y être mis en excès, après quoi on procède de la manière ordinaire. Les trois minéraux dont les noms ont été cités précédemment sont décomposables par l'acide nitrique; cependant le pyrosmalite n'est décomposé par cet acide qu'assez difficilement, et à l'aide d'une légère chaleur.

Si la combinaison silicique résistait à l'action des acides, il faudrait la faire rougir avec du carbonate alcalin bien purgé de tout chlorure alcalin. La masse rougie serait ensuite traitée par l'eau, qui, indépendamment du carbonate alcalin en excès, dissoudrait aussi du chlorure potassique ou du chlorure sodique; on sursaturerait la dissolution alcaline avec de l'acide nitrique, puis on verserait dans la liqueur une dissolution de nitrate argentique, qui précipiterait du chlorure argentique.

La présence du chlore, dans des combinaisons siliciques, peut bien être constatée à l'aide du chalumeau, en agissant comme il a été dit p. 364; mais il ne faut cependant jamais négliger l'analyse par la voie humide: car elle seule, en pareil cas, peut conduire à un résultat certain.

23° *Soufre*. Il existe dans quelques combinaisons siliciques, à l'état, soit de sulfure métallique, soit de sulfate. On le trouve sous la première forme dans l'*helvine*, qui le contient à l'état de sulfure de manganèse, et l'on peut alors constater fort aisément sa présence par le dégagement de gaz sulfide hydrique qui a lieu lorsqu'on opère la décomposition au moyen de l'acide chlorhydrique. Une partie au moins du soufre paraît être aussi à l'état de sulfure métallique dans l'*haüyne*, le *nosian* et le *lazulite*; car ces minéraux exhalent, quand on les décompose par l'acide chlorhydrique, une odeur de gaz sulfide hydrique, qui est cependant très-faible pendant la décomposition du nosian.

Si du soufre se trouvait à l'état de sulfure dans une combi-

naison silicique qui ne pût pas être décomposée par l'acide chlorhydrique avec dégagement de gaz sulfide hydrique, on ne parviendrait à constater sa présence qu'au moyen de la formation d'acide sulfurique qui aurait lieu en traitant la combinaison par l'acide nitrique fumant. On peut aussi, dans ce cas, faire rougir la combinaison silicifère avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalin, traiter ensuite la masse rougie par l'eau, et après avoir sursaturé la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, y constater la présence de l'acide sulfurique au moyen d'une dissolution de chlorure barytique.

Le soufre s'offre à l'état d'*acide sulfurique* dans quelques combinaisons siliciques. L'haüyne, le nosian et le lazulite contiennent non-seulement du sulfure métallique, mais encore de l'acide sulfurique ; car, après avoir décomposé ces minéraux au moyen de l'acide chlorhydrique, et filtré la liqueur pour la séparer de l'acide silicique, si l'on verse dans cette dernière une dissolution de chlorure barytique, on obtient un précipité de sulfate barytique. Cependant il est nécessaire de bien laver l'acide silicique, parce que ces minéraux contiennent de la chaux qui, après la décomposition par l'acide chlorhydrique, forme du sulfate calcique, lequel est fort peu soluble dans l'eau.

S'il se trouvait de l'acide sulfurique dans des combinaisons siliciques indécomposables par les acides, il faudrait réduire la combinaison en poudre très-fine, faire rougir cette poudre avec du carbonate potassique ou sodique, et traiter la masse rougie par l'eau ; la dissolution contiendrait, avec le carbonate alcalin mis en excès, du sulfate alcalin ; il serait facile d'y constater la présence de l'acide sulfurique, en y versant une dissolution de chlorure barytique, après l'avoir sursaturée avec de l'acide chlorhydrique.

Dans les combinaisons siliciques qui contiennent du soufre ou de l'acide sulfurique, mais ne renferment pas en même temps d'oxydes métalliques proprement dits, ou du moins n'en renferment que de très-petites quantités, la présence du soufre peut être reconnue au chalumeau, en exposant, sur du charbon, le minéral, mêlé avec de la soude, à l'action de la flamme intérieure. On obtient ainsi un globule souvent trouble, qui devient rouge en se refroidissant. Ce procédé ne réussit cependant pas quand on

opère sur de l'helvine, à cause de la grande quantité de manganèse qu'elle contient. Mais la présence du soufre peut toujours être reconnue au chalumeau dans ces combinaisons, en les traitant sur du charbon avec un excès de soude, projetant la masse rougie sur une feuille d'argent, et l'humectant un peu; car alors l'argent se colore en brun ou en noir.

2. *De l'analyse des eaux minérales.*

Les sels qui ont été trouvés jusqu'à présent dans les eaux minérales, les eaux salines et les eaux de puits, contiennent les bases et acides suivans : bases, *potasse, soude, lithine, ammoniaque, strontiane, chaux, magnésie, alumine, oxyde manganeux, oxyde ferreux, oxyde zincique* et *oxyde cuivrique*; acides, *acide sulfurique, acide sulfureux, acide nitrique, acide carbonique, acide borique, acide phosphorique, acide silicique*, et, en outre, *chlore, fluor, brôme, iode* et *soufre*, unis à un métal des bases qui viennent d'être désignées.

Mais ces principes constituans ne se rencontrent point tous à la fois dans une même eau minérale, et quelques-uns s'y trouvent en si petite quantité qu'on peut très-bien ne pas les apercevoir dans une analyse qualitative. Dans tous les cas, il convient de rechercher d'abord, à l'aide des réactifs, ceux qui y existent en grande quantité, et ensuite d'aller à la découverte des faibles proportions de ceux qui y sont rarement contenus.

Lorqu'on se propose, après l'analyse qualitative, d'en faire une quantitative, on peut, par cette dernière, déterminer la présence de beaucoup de substances qui n'existent qu'en très-faible proportion, et dont la recherche, pendant l'analyse qualitative, ne ferait que hérisser inutilement celle-ci de difficultés.

La recherche des principales parties constituantes d'une eau minérale n'est pas difficile; on peut l'exécuter en très-peu de temps.

Il n'est, pour ainsi dire, aucun principe constituant pour lequel on ne prenne une nouvelle quantité d'eau, et l'on procède de la manière suivante.

1. *Recherche des acides.*

a. On ajoute à l'eau quelques gouttes de teinture de tournesol bleue, fraîchement préparée. Si la couleur passe au rouge, c'est ordinairement l'annonce de la présence d'*acide carbonique* libre. On acquiert une conviction plus intime, à cet égard, en mêlant la même teinture de tournesol avec une quantité égale à la sienne d'eau minérale préalablement bouillie pendant long-temps. Si la couleur rouge observée dans la première expérience dépendait d'acide carbonique libre, elle ne se produit pas dans la seconde. Souvent aussi il arrive que l'eau minérale bouillie bleuit légèrement le papier de tournesol rouge.

On trouve aussi l'acide carbonique libre dans l'eau minérale en ajoutant de l'eau de chaux en petite quantité à cette dernière. S'il se produit un précipité que l'addition d'un grand excès d'eau minérale fasse disparaître, c'est une preuve qu'il y a de l'acide carbonique libre ou du bicarbonate alcalin. La plupart des eaux minérales contiennent de l'acide carbonique combiné avec des alcalis et des terres, à l'état de bicarbonate; mais fréquemment il s'y trouve, en outre, de l'acide carbonique libre. On découvre ce dernier, comme il vient d'être dit, avec la teinture de tournesol. S'il n'y a que des bicarbonates, sans acide carbonique libre, celle-ci ne rougit pas.

Si l'eau minérale ne contient pas de bicarbonates alcalins, mais seulement des bicarbonates terreux (calcique et magnésique), sans acide carbonique libre, le précipité auquel l'eau de chaux donne naissance ne disparaît pas par l'addition d'une grande quantité d'eau minérale.

Une eau minérale qui contient beaucoup d'acide carbonique libre dégage des bulles quand on l'agite, ou même seulement lorsqu'on la fait chauffer un peu.

b. On verse, dans une autre portion de l'eau, une dissolution de chlorure barytique et quelques gouttes d'acide chlorhydrique libre. Si cette eau contient un *sulfate*, on voit se produire par-là un précipité de sulfate barytique.

c. On verse, dans une certaine quantité d'eau minérale, une dissolution de nitrate argentique à laquelle on a ajouté un peu d'acide nitrique. Si cette eau contient une *combinaison de chlore*,

la présence en est indiquée par l'apparition d'un trouble ou d'un précipité blanc.

Lorsque l'eau contient une *combinaison de soufre* (un sulfure alcalin), une dissolution de nitrate argentique y produit un précipité ou une coloration en brun, ou même en noir. Pour ne pas laisser inaperçue la présence d'une combinaison de chlore en présence de celle d'une combinaison de soufre, on ajoute à une portion de l'eau une dissolution de sulfate cuivrique, qui sépare le soufre, à l'état de sulfure cuivrique, lequel se dépose bien au bout de quelque temps, même quand sa quantité est peu considérable, et peut être recueilli à part, au moyen de la filtration. Il convient de laisser le sulfure cuivrique se déposer dans un flacon bouché. A la liqueur filtrée on ajoute un peu d'acide nitrique et une dissolution de nitrate argentique, pour se convaincre de la présence d'une combinaison de chlore, que trahit alors un précipité de chlorure d'argent.

d. Si l'on examine une eau de puits d'une grande ville, il faut en évaporer une partie afin de rechercher si le résidu ne contient pas de *nitrates*. Le meilleur moyen, pour cela, est de traiter cette masse par très-peu d'eau, et d'ajouter à la liqueur une dissolution d'un sel ferreux, avec beaucoup d'acide sulfurique concentré (p. 197).

Si, pendant l'évaporation de l'eau minérale, il se produit un précipité, on peut le séparer avant que la liqueur soit complètement évaporée. Ce précipité ne contient pas de nitrates.

e. Lorsqu'il s'agit de rechercher si l'eau minérale contient des *combinaisons d'iode et de brôme*, comme celles-ci ne s'y trouvent presque jamais qu'en très-petite quantité, il faut se procurer un volume considérable d'eau. On l'évapore presque à siccité, de manière qu'il ne reste plus que très-peu d'eau-mère; on traite celle-ci par l'alcool, et on sépare la liqueur de la portion non dissoute, qui doit être traitée une autre fois encore par l'alcool. Les dissolutions alcooliques étant réunies, on évapore l'alcool à une très-douce chaleur, en ajoutant de temps en temps un peu d'eau, afin que les sels continuent de rester dissous; puis on partage la liqueur en deux portions qu'on consacre, l'une à la recherche du brôme, l'autre à celle de l'iode, comme il a été dit p. 365 et p. 371.

Les eaux minérales contiennent fort rarement assez de combinaisons de brôme et d'iode pour qu'on puisse rechercher immédiatement celles-ci. Le brôme ne peut être trouvé d'une manière immédiate, par les moyens indiqués p. 365, que dans les eaux mères des salines, et dans quelques eaux salines d'une grande pesanteur spécifique.

2. *Recherche des bases.*

a. On ajoute à l'eau minérale une dissolution d'oxalate potassique ou ammonique, qui, en présence de la *chaux*, produit un précipité d'oxalate calcique. Si l'eau ne contient que très-peu de chaux, le précipité ne se forme qu'au bout d'un laps de temps assez long.

La liqueur séparée par la filtration de l'oxalate calcique qui s'est précipité doit être essayée par une dissolution de phosphate sodique, à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque, pour voir si elle contient de la *magnésie.* Le précipité qui se produit avec lenteur indique d'autant plus rarement cette base qu'avant d'essayer l'eau par l'oxalate alcalin, on y a ajouté un peu de chlorure ammonique.

La présence de la *lithine* pourrait donner lieu, par l'addition d'une dissolution de phosphate sodique, à la formation d'un précipité, alors même qu'il n'existerait pas de magnésie; mais ce précipité diffère de celui de phosphate ammoniaco-magnésique par les caractères qui ont été indiqués p. 14. D'ailleurs, la lithine n'a été trouvée jusqu'ici qu'en si petite quantité dans les eaux minérales, que, la plupart du temps, le précipité produit par le phosphate sodique est dû à de la magnésie. Cependant on constate plus tard la présence de la lithine par un examen spécial.

b. Il est important de déterminer les traces, les plus faibles même, de *fer* dans l'eau minérale, parce que c'est souvent à cette substance que les vertus médicinales doivent être rapportées. Lorsque le fer est abondant, il suffit, pour le reconnaître, d'ajouter à l'eau du sulfhydrate ammonique, qui précipite du sulfure de fer noir. Le mieux est de mêler l'eau avec ce réactif dans un flacon en verre blanc susceptible d'être bouché et où on laisse au sulfure de fer tout le temps dont il a besoin pour se déposer complètement. Alors on décante le liquide, et on recueille le précipité sur un filtre, afin de pouvoir l'essayer au chalumeau, attendu qu'il pourrait, dans

certains cas, contenir d'autres substances encore, et même, ce qui pourtant est rare, d'autres sulfures métalliques, comme, par exemple, des sulfures de *manganèse*, de *zinc* et de *cuivre*.

Si la quantité du fer est très-peu considérable dans l'eau minérale, le sulfhydrate ammonique ne procure point de précipité noir : tout au plus voit-on d'abord la liqueur prendre une couleur verte; cependant, au bout de quelque temps, surtout lorsqu'on laisse le flacon bouché dans un lieu modérément échauffé, il se dépose des traces d'un précipité noir, qu'on réunit sur un filtre, afin d'essayer, au chalumeau, s'il contient du fer.

Des traces d'oxyde ferreux trop légères pour que le sulfhydrate ammonique en trahisse la présence peuvent être reconnues à l'aide de quelques gouttes d'infusion de noix de galle, qu'on laisse tomber dans l'eau minérale. Cependant, si celle-ci contient du carbonate ferreux, il faut, pour cela, qu'elle ait été puisée récemment à la source. L'infusion de noix de galle fait naître, non pas de *suite*, mais au bout de quelque temps, une couleur violette. Si cette coloration n'augmente pas dans l'espace de quelques heures, la quantité de fer est extrêmement petite dans l'eau. Une couleur violette foncée ou noire qui ne tarde pas à paraître, prouve la présence d'une proportion plus considérable d'oxyde ferreux.

Lorsqu'une eau minérale ferrugineuse ne contient pas de bicarbonate calcique, on n'y peut pas, d'après Philipps, constater la présence du fer au moyen de l'infusion de noix de galle, si ce métal n'y existe qu'en très-faible quantité. Mais on y parvient en ajoutant à cette eau un peu d'une dissolution de carbonate calcique.

Les eaux minérales qui contiennent beaucoup de carbonate alcalin peuvent prendre une couleur verdâtre par l'infusion de noix de galle, sans que pour cela il y existe du fer.

La plupart du temps, le fer se trouve à l'état de carbonate ferreux dans les eaux minérales. On peut donc très-bien en découvrir de petites traces avec le secours d'une dissolution de cyanure ferrico-potassique, qui fait naître un précipité bleu, après toutefois qu'on a saturé l'eau avec un acide, si elle est alcaline.

Quand on concentre l'eau minérale par l'évaporation, avant de la précipiter par le sulfhydrate ammonique, par l'infusion de noix de galle, ou par une dissolution de cyanure ferrico-potassique,

l'oxyde ferreux se convertit en oxyde ferrique, et s'il n'était combiné qu'avec de l'acide carbonique, il se précipite à l'état d'hydrate ferrique. On constate alors la présence du fer dans les matières qui ont été rendues insolubles par l'évaporation. Si l'eau minérale contient du sulfate ou du chlorure ferreux, l'évaporation n'en sépare que peu d'hydrate ferrique.

c. On ajoute de l'ammoniaque à une portion de l'eau minérale. Cet alcali précipite surtout du *carbonate calcique*, lorsque l'eau le contenait à l'état de bicarbonate : ce sont principalement les eaux de puits qui renferment beaucoup de ce sel ; mais il peut être accompagné d'autres substances, en très-petite quantité, notamment d'*alumine*, de *strontiane* et de *chaux*, combinées avec de l'*acide phosphorique*, et même avec du *fluorure calcique*, etc. On précipite aussi le fer, à l'état d'oxyde ferrique, et de plus les substances organiques, en laissant tranquille pendant quelque temps l'eau à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque ; alors le précipité, de blanc qu'il était d'abord, devient jaunâtre.

La magnésie n'est pas précipitée par l'ammoniaque quand, avant de l'ajouter, on a versé un peu d'acide chlorhydrique dans l'eau minérale.

La plupart de ces substances se précipitent aussi, sans le secours de l'ammoniaque, lorsqu'on fait bouillir l'eau minérale pendant long-temps, et qu'on la concentre en l'évaporant à l'air libre. Souvent aussi, on trouve, dans les lieux où les eaux minérales sont exposées au contact de l'air atmosphérique, des dépôts qui sont de même nature que les précipités qu'on obtient en évaporant ces dernières. Quand on a la facilité de se procurer ces dépôts en abondance, on peut y découvrir des corps rares dans l'eau minérale, ou qui n'y existent qu'en très-faible proportion.

Lorsque, dans une analyse qualitative, on tient à déterminer non-seulement la chaux, mais encore les principes constituans qui ne sont contenus dans l'eau minérale qu'en très-petite quantité, on traite ces dépôts à peu près comme je dirai, dans le second volume, qu'on doit s'y prendre pour l'analyse quantitative des eaux minérales, et notamment pour l'examen des composans de celles-ci qu'on a rendus insolubles par l'évaporation. Cependant il est rare qu'on ait besoin, dans une simple analyse qualitative, de chercher

à constater l'existence de ces faibles traces de principes constituans, auxquels on a suffisamment égard dans l'analyse quantitative.

d. On consacre une certaine quantité de l'eau minérale à la recherche des *alcalis fixes*. En l'absence de la magnésie, cette recherche ne présente pas beaucoup de difficultés. S'il y a une grande quantité d'oxyde ferreux dans l'eau minérale, et qu'on opère sur une portion de cette eau qui n'ait point été concentrée par l'évaporation, on y verse une dissolution aqueuse de chlore, puis on fait chauffer le tout, afin de convertir l'oxyde ferreux en oxyde ferrique, ce qui n'est pas nécessaire quand on emploie de l'eau concentrée par l'évaporation. Ensuite, au moyen d'une dissolution de carbonate ammoniacal, on précipite la chaux, l'oxyde ferrique, le phosphate aluminique et autres principes constituans, s'il s'en trouve; puis on filtre la liqueur, on l'évapore jusqu'à siccité, et l'on fait rougir le résidu. On obtient ainsi les alcalis, combinés avec des acides. L'alcali qui se rencontre ordinairement dans *les eaux* minérales est la soude; cependant on y a trouvé aussi de la potasse et de la lithine. On reconnaît la présence de la *potasse* et de la *soude*, soit que le résidu rougi ne contienne qu'un seul de ces alcalis, soit que tous deux y existent ensemble, à l'aide de moyens qui ont été indiqués p. 567. La présence de la magnésie rend cette recherche plus difficile : on procède alors comme il a été dit p. 568. S'il existe aussi de la *lithine*, qu'il y ait ou non de la magnésie en même temps qu'elle, on suit la marche qui a été tracée p. 596.

e. Une nouvelle quantité d'eau minérale est consacrée à la recherche de l'*ammoniaque*, qui se rencontre quelquefois dans ces produits de la nature. On évapore soigneusement le liquide à une très-douce chaleur, et presque jusqu'à siccité; puis on mêle la masse restante avec de la potasse, afin de constater la présence de l'ammoniaque, soit par le sens de l'odorat, soit à l'aide d'une baguette en verre qu'on a trempée dans l'acide chlorhydrique.

Cependant, si la quantité d'ammoniaque était extrêmement faible dans l'eau minérale, il serait plus sûr de recourir à la méthode suivante. On prend une quantité assez considérable d'eau minérale, qui peut avoir été préalablement concentrée par l'évaporation, et on y verse un excès de carbonate potassique ou sodique; aussitôt que l'effervescence due à un dégagement de gaz carbonique qui se

manifeste lorsque l'eau contenait des sels aluminiques, magnésiques, ferreux, etc., a cessé, on introduit le tout dans une cornue, et on le distille dans un récipient contenant un peu d'acide chlorhydrique. On peut changer le récipient lorsque la moitié de la liqueur, ou un peu plus, a passé. Le produit de la distillation est alors évaporé jusqu'à siccité, à une très-douce chaleur, et, de cette manière, après que l'acide chlorhydrique en excès s'est dissipé, on obtient du chlorure ammonique, qui se sublime sans laisser de résidu, et dans lequel on peut constater la présence de l'ammoniaque par les moyens ordinaires.

Presque toutes les eaux minérales contiennent de l'*acide silicique*, qu'il n'est presque pas nécessaire de séparer dans une analyse qualitative. Cet acide s'y trouve presque toujours à l'état d'animalcules infusoires à carapaces siliceuses.

L'acide sulfureux, l'acide borique et autres acides font partie essentielle de quelques eaux minérales; mais celles-ci n'existent que dans certaines contrées.

Outre l'acide carbonique, le sulfide hydrique et l'acide sulfureux, les eaux minérales tiennent souvent en dissolution d'autres substances gazeuses encore : ce sont principalement du gaz *nitrogène* et du gaz *oxygène*. Mais ces gaz sont, la plupart du temps, en moindre quantité dans les eaux minérales proprement dites que dans celles des puits. On peut les dégager tous deux par l'ébullition, les recueillir et les examiner.

Indépendamment des principes constituans qui ont été énumérés jusqu'ici, les eaux minérales renferment très-souvent aussi des *substances organiques*, qui sont cause qu'elles finissent par prendre une teinte jaunâtre quand on les évapore, et que les sels secs résultant de cette évaporation deviennent noirâtres.

CHAPITRE XIII.

DE LA MARCHE A SUIVRE POUR L'ANALYSE DES GAZ.

On exécute l'analyse qualitative d'un mélange gazeux, soit en isolant les uns des autres tous les gaz que ce mélange contient, soit

en séparant ensemble plusieurs de ceux qui le constituent. Pour arriver à ce but, on emploie différens réactifs qui ne produisent des corps liquides ou solides qu'en se combinant avec certaines espèces de gaz, tandis qu'ils n'exercent aucune action sur les autres. Comme on a souvent recours à la même méthode pour l'analyse quantitative des mélanges gazeux, dont il sera parlé au long dans le second volume de cet ouvrage, j'insisterai moins sur la marche à suivre dans les analyses qualitatives des gaz que je ne l'ai fait en décrivant les analyses qualitatives d'autres substances.

Les expériences qu'on est obligé de faire pour l'analyse qualitative d'un mélange gazeux s'exécutent la plupart du temps dans des tubes de verre qui sont soudés à l'une de leurs extrémités, et qui ont autant de largeur, mais une fois autant de longueur à peu près que les verres à essai dont on sert dans les analyses qualitatives par la voie humide et dont on voit p. 501 la figure réduite. Le diamètre de ces tubes doit cependant n'être pas trop considérable, *afin qu'on* puisse en boucher l'extrémité béante avec le pouce, lorsqu'il s'agit d'agiter le gaz avec des dissolvans liquides.

Le mélange gazeux qu'on se propose d'examiner est conservé, sur du mercure, dans une cloche, d'où l'on en fait passer dans les éprouvettes les petites quantités nécessaires à chaque expérience. Pour que de l'air ne puisse pas se mêler avec le gaz pendant qu'on le transvase ainsi, on emplit l'éprouvette du mercure, et on la place à côté de la cloche, l'ouverture en bas, dans une cuve à mercure. Cette cuve doit avoir assez de capacité pour que la cloche puisse y être couchée dans le sens de sa longueur et cependant demeurer couverte par le mercure. On penche alors la cloche, en la rapprochant de la situation horizontale, jusqu'à ce que le gaz en sorte, et l'on dispose l'éprouvette remplie de mercure de telle manière que les bulles de ce gaz puissent y monter. A défaut d'une quantité suffisante de mercure, on est obligé de substituer l'eau à ce métal, pour recevoir les gaz : les résultats n'en sont pas moins suffisamment exacts dans la plupart des analyses qualitatives, mais il n'en est plus de même quand il s'agit d'analyses quantitatives. Cependant si le mélange gazeux contenait des gaz susceptibles de se dissoudre dans l'eau avec une facilité extrême, on ne pourrait se dispenser alors

d'employer la cuve à mercure, même pour de simples analyses qualitatives.

Quelques gaz, pourtant, sont absorbés ou décomposés par le mercure, plus facilement même que par l'eau, comme par exemple le chlore gazeux. Ceux-là doivent toujours être traités sur l'eau.

Les gaz qui peuvent se présenter dans les analyses qualitatives sont les suivans : *Gaz oxygène, gaz hydrogène, gaz carbure dihydrique, gaz carbure tétrahydrique, gaz phosphure trihydrique, gaz arséniure trihydrique*, *gaz hydrogène antimonié*, *gaz oxyde carbonique*, *gaz oxyde nitrique*, *gaz oxyde nitreux*, *gaz nitrogène, gaz chloride hydrique, gaz bromide hydrique, gaz iodide hydrique, gaz fluoride silicique, gaz fluoride borique, gaz cyanide hydrique, gaz ammoniaque, gaz acide carbonique, gaz acide sulfureux, gaz chlore, gaz cyanogène, gaz sulfide hydrique, gaz sélénide hydrique* et *gaz telluride hydrique.*

Il est assez facile de reconnaître la nature d'un gaz, quand il ne se trouve pas mêlé avec d'autres. On commence l'examen du mélange gazeux par l'agiter avec une dissolution concentrée de potasse, qui absorbe aisément certains gaz, tandis que d'autres ne sont point absorbés par elle d'une manière appréciable.

A cette dernière catégorie appartiennent le *gaz oxygène*, le *gaz hydrogène*, le *gaz carbure dihydrique*, le *gaz carbure tétrahydrique*, le *gaz hydrogène phosphoré*, le *gaz arséniure trihydrique*, le *gaz hydrogène antimonié*, le *gaz oxyde carbonique*, le *gaz oxyde nitrique*, le *gaz oxyde nitreux* et le *gaz nitrogène*. Ces gaz se reconnaissent ensuite à quelques-unes des plus importantes propriétés par lesquelles chacun d'eux est distingué des autres.

Le gaz consiste en *gaz oxygène* lorsqu'il ne prend pas feu à l'approche d'un corps enflammé, mais entretient avec beaucoup de vivacité la combustion des corps qui brûlent, qu'une allumette simplement en ignition s'allume à l'instant même où on l'y plonge, et que des vapeurs rutilantes se forment aussitôt qu'on le mêle avec du gaz oxyde nitrique incolore.

Si le gaz est de l'*hydrogène*, il brûle avec une faible flamme bleuâtre, après qu'on y a mis le feu; il n'a point d'odeur, ou du moins n'en exhale qu'une très-légère, mais qui provient toujours de mélanges étrangers; quand on l'a mêlé, sur l'eau, avec un égal volume de

chlore gazeux, l'eau de chaux l'absorbe peu à peu à la lumière du jour, sans se troubler ni devenir laiteuse; si on l'agite avec une dissolution de nitrate argentique, il n'est point absorbé, et ne produit pas de précipité noir dans cette liqueur.

Le gaz est-il du *carbure dihydrique*, il brûle avec une flamme très-brillante lorsqu'on y met le feu, et, après avoir été mêlé sur l'eau avec du chlore gazeux, il est absorbé, tandis qu'on voit apparaître de petites gouttes d'huile, et que l'eau acquiert une odeur éthérée, mais que l'eau de chaux ajoutée en excès ne se trouble point. Il n'est pas non plus absorbé par une dissolution de nitrate argentique.

Si le gaz est du *carbure tétrahydrique*, il brûle avec une faible flamme bleue, après qu'on y a mis le feu : lorsqu'on le mêle sur l'eau avec du chlore gazeux, il se décompose, non pas, il est vrai, dans l'obscurité, mais bien à la lumière, et l'eau de chaux qu'on ajoute ensuite en excès l'absorbe en se troublant, parce qu'il se produit du carbonate calcique ; une dissolution de nitrate argentique ne l'absorbe pas, et il n'est point absorbé non plus quand on le chauffe avec du potassium sur du mercure.

Le *gaz hydrogène phosphoré*, quand on l'a préparé en faisant bouillir du phosphore avec de l'eau et une forte base alcaline, s'enflamme de lui-même au contact de l'air. Celui qu'on obtient en chauffant l'acide phosphoreux aqueux ne s'enflamme pas à l'air ; mais, quand on y met le feu, il brûle, comme le précédent, avec une fumée blanche qui rougit le papier de tournesol humide, caractère propre à le distinguer d'un grand nombre d'autres gaz ; il a en outre une odeur extrêmement désagréable et toute particulière.

Lorsqu'on le fait passer à travers un tube de verre qui n'a pas un trop grand diamètre, et qui est chauffé jusqu'au rouge, sur un point de son étendue, il se décompose, et dépose du phosphore non loin du point échauffé. Si on l'agite avec une dissolution de nitrate argentique, et qu'il soit pur, il est absorbé en totalité et rapidement, avec formation d'un précipité noir, qui est de l'argent. Une dissolution de chlorure mercurique l'absorbe aussi complètement, avec formation d'un précipité jaune, qui consiste en chlorure mercurique, phosphure de mercure et eau.

Comme le gaz hydrogène phosphoré qui s'enflamme spontané-

ment à l'air contient toujours du gaz hydrogène libre, en quantité tantôt plus et tantôt moins considérable, son absorption par la dissolution de nitrate argentique n'est point complète.

Le *gaz arséniure trihydrique* brûle quand on y met le feu, et produit, lorsqu'on l'enflamme dans une éprouvette renversée, un dépôt brun-noir, dont les moindres parcelles suffisent pour qu'on reconnaisse, en les chauffant, qu'elles sont de l'arsenic. Il diffère encore des autres gaz par la propriété qu'il a, quand on l'agite avec une dissolution de nitrate argentique, d'être absorbé, en donnant lieu à un précipité noir, qui est de l'argent; et par celle de l'être également au moyen d'une dissolution de chlorure mercurique, en produisant un précipité jaune-brun, qui se compose de chlorure mercurique, d'arséniure de mercure et d'eau. Cependant, comme il contient toujours de l'hydrogène, ces deux liquides ne l'absorbent pas complètement. Lorsqu'on fait passer un gaz contenant très-peu de gaz hydrogène arsénié à travers un tube de verre dont le diamètre ne soit pas trop considérable, et dont un point ait été chauffé jusqu'au rouge, il se décompose, et dépose, non loin du point rouge, un miroir d'arsenic métallique, dont les moindres parcelles peuvent être reconnues à leur odeur, quand on les chauffe.

Le *gaz hydrogène antimonié*, auquel on met le feu, brûle avec une flamme blanche, analogue à celle du précédent, et, comme lui aussi, dépose, quand on le fait passer à travers un tube de verre rougi sur un point de son étendue, un miroir d'antimoine métallique. Avec la dissolution de nitrate argentique il donne un précipité noir, et avec celle de chlorure mercurique un précipité blanc, qui reste long-temps en suspension. La meilleure manière de distinguer l'un de l'autre le gaz hydrogène antimonié et le gaz hydrogène arsénié consiste à examiner le miroir métallique produit par la décomposition des deux gaz dans un tube de verre rougi au feu: quand on dissout celui du gaz hydrogène arsénié dans de l'acide nitrique, celui-ci contient de l'acide arsenieux; si au contraire on dissout celui du gaz hydrogène antimonié dans de l'eau régale, celle-ci contient de l'oxyde antimonique.

Le *gaz oxyde carbonique*, auquel on met le feu, brûle avec une flamme bleue; il n'a pas d'odeur appréciable; mêlé soit

avec une dissolution de nitrate argentique, soit avec du chlore gazeux, sur l'eau, il se comporte de la même manière que le gaz carbure tétrahydrique, dont il ne diffère que parce que du potassium, avec lequel on le chauffe, sur du mercure, l'absorbe.

Le *gaz oxyde nitrique* est incolore ; cependant, mis en contact avec l'air atmosphérique ou avec du gaz oxygène, il donne naissance à des vapeurs rutilantes, ce qui le distingue d'autres gaz. Une dissolution de sulfate ferreux ou d'un autre sel ferreux l'absorbe, et par-là se colore en noir. Nul autre gaz ne partage avec lui cette dernière propriété.

Le *gaz oxyde nitreux* n'est point combustible; cependant il enflamme, comme le gaz oxygène, une allumette qui n'est qu'en ignition. On le distingue du gaz oxygène, parce qu'il ne produit pas de vapeurs rutilantes quand on le mêle avec du gaz oxyde nitrique. Il n'est point absorbé par une dissolution de nitrate argentique.

Le *gaz nitrogène* n'est point combustible, et ne peut pas non plus entretenir la combustion des corps qui brûlent : il n'a point d'odeur, et il n'éprouve aucune action de la part ni du chlore gazeux, ni de la dissolution du nitrate argentique, ni d'aucun autre réactif; ces caractères négatifs le distinguent des autres gaz.

Les gaz qu'une dissolution de potasse absorbe aisément sont les suivans : *gaz chloride hydrique*, *gaz bromide hydrique*, *gaz iodide hydrique*, *gaz fluoride silicique*, *gaz fluoride borique*, *gaz cyanide hydrique*, *ammoniaque*, *gaz acide carbonique*, *gaz acide sulfureux*, *gaz chlore*, *gaz cyanogène*, *gaz sulfide hydrique*, *gaz sélénide hydrique*, *gaz telluride hydrique*. Ces gaz sont plus faciles à distinguer les uns des autres que ceux dont il vient d'être question. Les sept premiers se dissolvent en très-grande quantité dans une faible proportion d'eau, et ils sont aussi solubles dans cette dernière que dans une dissolution de potasse. Comme les sept derniers, sans être absolument insolubles dans l'eau, n'y sont cependant pas, à beaucoup près, aussi solubles que les autres, on peut déjà les distinguer par-là de ceux-ci. Lorsque les sept premiers se trouvent mêlés avec d'autres gaz, on les reconnaît aisément, après les avoir fait absorber par une petite quantité d'eau, aux propriétés dont jouit la dissolution; mais comme il a été déjà traité fort au long de ces dis-

solutions dans la première partie du volume, je puis me dispenser d'énumérer les caractères par lesquels les gaz qui les produisent diffèrent les uns des autres.

Les sept derniers gaz, qui jouissent d'une moindre solubilité dans l'eau, sont très-faciles à reconnaître et à distinguer les uns des autres, quand ils se trouvent mêlés avec d'autres gaz. Parmi eux, le gaz acide carbonique, le gaz acide sulfureux et le gaz chlore ne brûlent point au contact de l'air atmosphérique; tandis que le gaz cyanogène, le gaz sulfide hydrique, le gaz sélénide hydrique et le gaz telluride hydrique brûlent quand on les enflamme à l'air. Il suffit déjà des moindres parcelles de ces quatre derniers pour les reconnaître également à l'odeur qu'ils exhalent, en particulier le gaz cyanogène et le gaz sulfide hydrique, qui jouissent d'une odeur très-prononcée, mais fort différente pour tous deux. Au reste, les propriétés dont il a déjà été parlé p. 421, p. 387, p. 414 et p. 415, sont suffisantes pour faire distinguer sûrement ces quatre gaz l'un de l'autre. Quant aux trois qui ne sont pas combustibles, le gaz chlore et le gaz acide sulfureux diffèrent, par leur odeur forte et spéciale, du gaz acide carbonique, qui est inodore, et qui, agité avec de l'eau de chaux, est absorbé par ce liquide, dans lequel il fait naître un précipité blanc, susceptible d'être redissous avec effervescence par presque tous les acides solubles.

Comme les divers gaz se reconnaissent sans peine lorsqu'ils sont exempts de gaz étrangers, de même aussi il n'est pas, dans la plupart des cas, très-difficile de les reconnaître quand ils se trouvent mêlés avec d'autres gaz. Cette distinction ne présente des difficultés que dans certains cas dont je parlerai plus loin, et alors il n'est, à proprement parler, possible d'y arriver qu'au moyen d'une analyse quantitative.

Un très-grand nombre de gaz ayant la propriété de se décomposer mutuellement, il n'est pas possible que tous ceux qui ont été nommés p. 644 existent en même dans un mélange gazeux. Ainsi le chlore gazeux détruit en partie tous les gaz qui contiennent de l'hydrogène; quand il est en quantité suffisante, surtout sous l'influence de la lumière solaire, la décomposition s'effectue avec beaucoup d'énergie. Il décompose, en outre, quelques gaz contenant de l'oxygène, comme le gaz acide sulfureux; mais il ne

le fait qu'en présence de l'eau, et non à l'état sec. De même le gaz acide sulfureux décompose le gaz sulfide hydrique (p. 477) et autres analogues à celui-ci pour la composition, mais il ne le fait non plus qu'en présence de l'eau. A peine est-il nécessaire de faire remarquer que le gaz ammoniaque ne peut coéxister avec des gaz acides.

Après avoir recueilli sur du mercure le mélange gazeux dont on se propose de faire l'examen, ou, s'il contient du chlore, sur de l'eau, on commence par l'agiter avec une dissolution concentrée de potasse. Si cette dernière n'absorbe rien, le mélange est composé des gaz qui ont été énumérés page 641; si, au contraire, tout est absorbé, le mélange se compose de ceux qui sont indiqués page 644; si enfin une partie seulement se trouve absorbée, il entre dans le mélange des gaz de l'une et de l'autre espèce.

Analyse du gaz qui n'est point absorbé par une dissolution de potasse.

On examine d'abord si une partie du gaz qui est resté après le traitement par la dissolution de potasse brûle ou non, au contact de l'air atmosphérique, lorsqu'on y met le feu. Dans le premier cas, il se compose de gaz combustibles, non solubles dans une dissolution de potasse, par conséquent de gaz hydrogène, de gaz carbure hydrique, de gaz phosphure hydrique, de gaz arséniure hydrique, ou de gaz oxyde carbonique; ou bien il contient l'un de ces gaz ou quelques-uns d'entre eux au moins en quantité prédominante.

Si ceci n'a pas lieu, mais que le gaz entretienne la combustion d'un corps en ignition qu'on y plonge, il contient du gaz oxygène ou du gaz oxyde nitreux.

Si le gaz, quand on y met le feu, produit une détonation plus ou moins forte, il contient, avec du gaz oxygène, un ou quelques-uns de ceux dans la composition desquels entre l'hydrogène; et si ce dernier est du gaz carbure dihydrique, il s'opère une détonation très-violente et dangereuse.

Lorsque le mélange gazeux n'est point combustible à l'air, et qu'il n'entretient pas non plus la combustion des corps en ignition,

il se compose, soit en totalité, soit principalement, de gaz azote, ou aussi de gaz oxyde nitrique.

Une partie du mélange gazeux qui n'a point été absorbée par la dissolution de potasse est agitée avec une dissolution de nitrate argentique. Si cette dissolution l'absorbe en totalité ou partiellement, avec formation d'un précipité noir, le gaz absorbé était composé ou de gaz phosphure hydrique, ou de gaz arséniure trihydrique ; il est facile, d'après ce qui a été dit précédemment (p. 642) sur ce sujet, de reconnaître quel est celui de ces gaz qui se trouve contenu dans le mélange. En pareil cas, la portion non absorbée par la dissolution argentique ne consiste ordinairement qu'en gaz hydrogène, avec lequel ces trois gaz sont presque toujours mêlés.

Si le mélange est inflammable au contact de l'air atmosphérique, et que la dissolution de nitrate argentique ne l'absorbe point, on y ajoute du gaz chlore, tandis qu'on le tient sur l'eau. Quand il contient du gaz carbure dihydrique, celui-ci se reconnaît alors facilement aux gouttes d'huile qui apparaissent et à l'odeur éthérée que prend l'eau qui emprisonne le gaz. Si le gaz mêlé avec du chlore gazeux, après être resté exposé à la lumière, est absorbé par un excès d'eau de chaux, dans laquelle il fait naître un trouble laiteux, il peut contenir, ou du gaz carbure tétrahydrique, ou du gaz oxyde carbonique ; on a de la peine, dans des analyses qualitatives, à déterminer lequel de ces deux gaz il contient, ou s'il les renferme tous les deux à la fois ; le seul moyen d'y parvenir consiste à chauffer le mélange gazeux sec sur du mercure, après y avoir introduit un morceau de potassium ; le gaz oxyde carbonique se trouve ainsi absorbé, tandis que le gaz carbure hydrique n'éprouve aucun changement (p. 642). Lorsque, indépendamment de ce gaz, il existe encore du gaz hydrogène libre, on ne peut point en constater la présence dans les analyses qualitatives.

Si le gaz susceptible de brûler à l'air se trouve bien absorbé, au bout d'un laps de temps plus ou moins long, quand on l'a mêlé sur l'eau avec du chlore gazeux, mais qu'il ne se produise pas de précipité blanc dans l'eau de chaux qu'on ajoute en excès, ce gaz n'est autre chose que de l'hydrogène.

Lorsque le mélange ne brûle point au contact de l'air, mais détone quand on l'enflamme, on y fait passer du gaz oxyde nitrique.

Si par-là il se produit des vapeurs rutilantes, et qu'une absorption ait lieu sur l'eau, c'est un signe de la présence du gaz oxygène. Celle du gaz oxyde nitrique se reconnaît de même aisément, en introduisant du gaz oxygène ou de l'air atmosphérique dans le mélange. Cependant le gaz oxyde nitrique peut encore être reconnu à son absorption par une dissolution ferreuse, et à la couleur noire qu'il communique à cette dernière.

S'il reste quelque chose après que le mélange gazeux a été successivement traité par la dissolution de nitrate argentique, par le chlore gazeux, puis par le gaz oxygène ou par le gaz oxyde nitrique, ce ne peut être que du gaz oxyde nitreux ou du gaz nitrogène. Dans le premier cas, le gaz entretient la combustion, et dans le second, il ne l'entretient pas. Cependant si les deux gaz existent mêlés ensemble, on peut les séparer l'un de l'autre et les reconnaître, en ajoutant au mélange le quart environ de son volume d'alcool, et agitant le tout pendant long-temps; le gaz oxyde *nitreux* seul est absorbé, et le gaz nitrogène reste.

Analyse du gaz absorbé par la dissolution de potasse.

L'analyse qualitative de la dissolution des gaz, dont l'énumération a été donnée page 644, pourrait à la rigueur être faite de la manière indiquée aux chapitres huitième et onzième de cette seconde partie; car, à l'exception de l'ammoniaque, les dissolutions de ces gaz dans l'eau produisent, avec la potasse, des combinaisons dont les élémens acides peuvent être trouvés d'après les méthodes qui ont été décrites dans ces deux chapitres. Cependant il y a quelques cas où l'on parvient plus aisément à reconnaître certains gaz dans le mélange gazeux lui-même en le traitant par divers réactifs.

La plupart des gaz que la dissolution de potasse absorbe sont de nature acide. Les gaz fortement acides sont absorbés, à l'état sec, sur le mercure, par du borax, bien qu'ordinairement avec beaucoup de lenteur, comme par exemple le gaz chloride hydrique, le gaz acide sulfureux, etc. Les gaz faiblement acides, comme le gaz acide carbonique, le gaz sulfide hydrique, ne sont pas absorbés par

le borax. C'est donc là un bon moyen de les distinguer les uns des autres, dans certains cas.

Si, avant de mettre le mélange gazeux en contact avec la dissolution de potasse, on le traite par une très-petite quantité d'eau, celle-ci dissout particulièrement certains gaz en grande proportion, tandis que d'autres, énumérés p. 644, ne sont dissous par elle qu'en quantité moins considérable.

Après donc avoir traité le mélange gazeux par très-peu d'eau, on prend une partie du gaz qui n'a point été absorbé, et on l'agite avec de l'eau de chaux, qui l'absorbe en totalité. Si cette eau devient trouble et laiteuse, c'est une preuve de la présence de l'*acide carbonique*, qu'en général on reconnaît aisément à ce caractère, lorsqu'il se trouve mêlé avec d'autres gaz, y en eût-il même parmi ceux-ci qui ne fussent point absorbés par une dissolution de potasse.

On agite une portion du gaz avec une dissolution d'acétate plombique. Si celle-ci est précipitée en noir, et que le gaz soit absorbé en totalité ou en partie, on conclut de là qu'il existe du *gaz sulfide hydrique*, dont au reste la moindre quantité se décèle déjà par l'odeur qu'il exhale, et dont une quantité plus considérable peut se reconnaître aussi à la propriété dont jouit ce gaz de brûler au contact de l'air, en donnant une flamme bleue et répandant l'odeur de l'acide sulfureux. Les *gaz sélénide hydrique* et *telluride hydrique* se comportent de même, mais ne partagent pas avec lui cette dernière propriété.

Quand le gaz détruit la couleur de la teinture de tournesol bleue, et en fait prendre une jaune à la liqueur, de même que quand il est absorbé en totalité ou en partie par le mercure, il contient du *gaz chlore*.

Si le gaz a l'odeur connue du soufre qui brûle, s'il est absorbé par le suroxyde plombeux ou par le suroxyde plombique, de même que par le borax, c'est du *gaz acide sulfureux*.

Pour reconnaître si le mélange contient du *gaz cyanogène*, on le fait absorber par une dissolution de potasse, et l'on ajoute ensuite à cette dissolution une dissolution de sulfate ferreux contenant en même temps une petite quantité d'oxyde ferrique; puis l'on y

verse encore un peu d'acide sulfurique étendu ou d'acide chlorhydrique, de manière à la rendre acide. S'il se produit alors un précipité bleu, le mélange contient du gaz cyanogène. Il est bon, avant de faire ces expériences, d'introduire dans le gaz de l'oxyde mercurique rouge, destiné, s'il s'y trouvait des vapeurs de cyanide hydrique, à les absorber, parce que cette dernière substance pourrait donner lieu dans la suite à des phénomènes ayant de l'analogie avec ceux qui sont produits par le gaz cyanogène. Le gaz cyanogène n'est point absorbé par l'oxyde mercurique.

Les gaz solubles en grande proportion dans une petite quantité d'eau, qui ont été énumérés page 644, sont faciles à reconnaître, même lorsqu'ils se trouvent mêlés avec beaucoup d'autres.

Quand, au moment de son absorption par l'eau, le gaz dépose des flocons gélatineux, qu'il est facile de reconnaître pour de l'acide silicique, on conclut de là qu'il contient du *gaz fluoride silicique.*

Si l'on mêle la dissolution du gaz dans une petite quantité d'eau avec de l'alcool, et qu'après avoir mis le feu à ce dernier, on le voie brûler en donnant une flamme verte, c'est une preuve que le gaz contient du *fluoride borique.*

Si la dissolution du gaz dans une petite quantité d'eau, ou mieux encore sa dissolution dans une dissolution de potasse, qu'on mêle avec de l'acide nitrique et une dissolution d'amidon, colore cette dernière en bleu, ce phénomène annonce la présence du *gaz iodide hydrique*, qui, du reste, est décomposé par le mercure, et que sa grande solubilité dans l'eau ne permet pas de recueillir sur ce liquide.

Si on ajoute au gaz, ou à sa dissolution dans l'eau, du chlore gazeux ou une dissolution aqueuse de chlore, qu'il se produise ainsi une coloration en brun, et qu'ensuite la dissolution se décolore quand on l'agite avec de l'éther, qui s'empare de sa couleur, c'est là un indice certain de la présence du *gaz bromide hydrique.*

Si la dissolution du gaz dans l'eau est précipitée en blanc par une dissolution de nitrate argentique, que le précipité soit insoluble dans l'acide nitrique étendu, mais soluble dans l'ammoniaque, et qu'en outre on se soit convaincu de l'absence des gaz bromide et cyanide hydriques, le gaz contient du *chloride hydrique*, dont l'exis-

tence est difficile à constater en présence du bromide hydrique : il faudrait alors procéder avec la dissolution aqueuse du gaz, après l'avoir saturée de potasse et évaporée, ainsi qu'il a été dit p. 369.

Si la dissolution du gaz dans une dissolution de potasse se comporte de même que celle du gaz cyanogène dans ce réactif, mais que cependant le gaz soit absorbé en totalité ou en partie par l'oxyde mercurique, on peut être assuré qu'il contenait du gaz *cyanide hydrique*.

Enfin, s'il se forme des nuages blancs dans le gaz lorsqu'on y introduit soit de l'acide chlorhydrique liquide concentré, soit du gaz chloride hydrique; et que ce phénomène soit accompagné d'une condensation, le gaz contient de l'*ammoniaque*, qui, d'ailleurs, ne saurait coexister avec les gaz acides, et dont il suffit déjà d'une petite quantité pour la reconnaître à son odeur particulière.

NOTES ADDITIONNELLES.

Page 48. A la suite des *oxydes de cérium*.

Lanthane. M. Mosander a découvert, en 1839, dans la cérite de Bastnas, un nouveau métal auquel il a donné le nom de *lanthane*. L'oxyde de cérium, extrait de la cérite par le procédé ordinaire, contient à peu près les deux cinquièmes de son poids d'oxyde de lanthane, qui change peu les propriétés du cérium, et qui s'y tient pour ainsi dire caché ; de là vient le nom donné par M. Mosander à ce nouveau corps.

L'*oxyde lanthanique* diffère de l'oxyde cérique en ce qu'il est soluble dans les acides faibles, tandis que ce dernier n'est pas attaqué par eux ; on le prépare en calcinant le nitrate de cérium, qui est mêlé de nitrate de lanthane, puis en traitant l'oxyde rouge qui constitue le mélange des deux oxydes par l'acide nitrique étendu de 100 parties d'eau.

L'oxyde lanthanique a une couleur rouge de brique. Dans l'eau chaude, il se change en un hydrate blanc, dont la réaction est alcaline. Il chasse l'ammoniaque de ses combinaisons, et il se dissout dans les acides les plus faibles ; ses propriétés basiques sont très-prononcées.

Les sels de lanthane ont un goût astringent, sans aucun mélange de saveur sucrée ; leurs cristaux sont ordinairement rosés. Le sulfate de potasse ne les précipite qu'autant qu'ils sont mêlés de sels de cérium.

Le sulfure de lanthane peut être produit en chauffant fortement l'oxyde dans la vapeur de sulfide de carbone ; il est d'un jaune pâle ; il décompose l'eau avec dégagement de gaz sulfide hydrique, et il se convertit en hydrate.

L'oxyde lanthanique n'est pas réduit par le potassium ; mais ce dernier sépare du chlorure lanthanique une poudre grise, qui

s'oxyde dans l'eau, avec dégagement d'hydrogène, en se convertissant en un hydrate blanc : cette poudre est le lanthane.

Depuis la publication de son mémoire, M. Mosander a annoncé l'existence dans la cérite d'un troisième métal, auquel il attribue la coloration en rose des sels de lanthane : il lui a donné le nom de *didyme* (δίδυμος, jumeau), pour rappeler sa ressemblance avec le lanthane et la persistance avec laquelle ses sels restent unis aux sels lanthaniques. E. P.

Page 86. *Suroxyde bismuthique.*

Outre l'oxyde décrit par M. H. Rose, on doit admettre un suroxyde de bismuth, dont l'existence a été mise hors de doute par les expériences de MM. A. Stromeyer, Jacquelain et Frémy.

Ce dernier chimiste a reconnu que quand on chauffe de l'oxyde bismuthique avec de la soude, il absorbe de l'oxygène et se transforme en bismuthate de soude ; si l'on vient à faire bouillir ce sel avec un excès de soude, l'oxyde métallique se déshydrate, en abandonnant l'alcali avec lequel il était uni. Cet oxyde, ainsi obtenu, est de couleur puce, comme le peroxyde de plomb ; il peut être lavé avec de l'acide nitrique concentré sans se décomposer. D'après M. Frémy, sa composition est représentée par $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{B}}\text{i}$, l'oxyde bismuthique étant $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{B}}\text{i}$.

Le même suroxyde avait déjà été obtenu par M. A. Stromeyer, en faisant bouillir, avec une dissolution de chlorite de soude, l'oxyde bismuthique provenant de la calcination du sous-nitrate ; ce dernier, qui est jaune, prend peu à peu une teinte foncée. Comme il est difficile d'en suroxyder les dernières portions, il faut, après avoir séparé et lavé la poudre noire, la faire digérer avec de l'acide nitrique dilué, qui dissout l'oxyde non attaqué.

Le suroxyde bismuthique est décomposé par la chaleur, vers 400 degrés, en oxyde et en oxygène. Les acides concentrés en dégagent de l'oxygène, même à la température ordinaire. Traité par l'acide chlorhydrique, il donne du chlore et du chlorure bismuthique. E. P.

Page 91. *Oxyde uranique.*

M. Jacquelain a obtenu l'oxyde uranique pur, en décomposant le nitrate d'urane à la température de 250 à 300 degrés. A cet effet, après avoir dépouillé le nitrate de son eau et d'une partie de son acide par l'action directe du feu, on le réduit en poudre et on le chauffe au bain d'huile ou au bain d'alliage fusible, dans des tubes bouchés en verre ou en porcelaine.

L'oxyde uranique est d'un jaune tirant sur le brun ; il se dissout, sans laisser de résidu, dans la plupart des acides dilués ; ses dissolutions sont jaunes. E. P.

Page 180. A la suite de l'*acide sulfureux.*

Deux nouveaux composés de soufre et d'oxygène ont été découverts dans ces derniers temps ; de sorte qu'on connaît aujourd'hui six combinaisons formées par ces deux corps.

Acide sulfhyposulfurique ($\ddot{S}^{1}$). M. Langlois désigne sous ce nom un acide composé de trois équivalens de soufre et de cinq d'oxygène, qu'il a obtenu en combinaison avec la potasse, en faisant digérer pendant plusieurs jours une dissolution de bisulfite de potasse avec des fleurs de soufre. La température à laquelle le mélange est soumis ne doit pas dépasser 60°.

Le sulfhyposulfate de potasse cristallise en prismes à quatre pans terminés par des sommets dièdres, qui sont inaltérables à l'air. Sa saveur est légèrement salée et amère ; il est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. La chaleur le décompose, et le transforme en sulfate de potasse, avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de soufre. Les acides sulfurique et nitrique le décomposent ; les acides chlorhydrique, chlorique et iodique ne l'altèrent pas ; l'acide perchlorique en isole l'acide sulfhyposulfurique.

Le sulfhyposulfate de potasse pur ne précipite à froid ni les sels de chaux, ni les sels de baryte, ni les sels de plomb. Il décolore le sulfate rouge de manganèse, mais il n'agit pas sur la solution de sulfate de cuivre. Il précipite du sulfure de mercure des sels de protoxyde de mercure, et du sulfate de protoxyde des sels de bioxyde de ce métal. Il produit dans la dissolution de nitrate d'argent un précipité blanc-jaunâtre, qui ne tarde pas à passer au noir.

L'acide sulfhyposulfique est liquide, incolore, d'une saveur légèrement astringente et amère. On ne peut l'avoir entièrement pur qu'immédiatement après sa séparation de la potasse; concentré dans le vide, il se décompose peu à peu en soufre, acide sulfureux et acide sulfurique. Par la chaleur, cette décomposition marche très-rapidement, et aussi par l'intervention des acides, même de ceux qui sont sans action sur le sulfhyposulfate de potasse.

Acide bisulfhyposulfurique, ou *acide hyposulfurique bisulfuré* ($\ddot{S}_4$). Cet acide, découvert par MM. Fordos et Gélis, prend naissance lorsqu'on traite un hyposulfite dissous dans l'eau en contact avec de l'iode; deux équivalens d'hyposulfite sont décomposés par un équivalent d'iode; il se fait un iodure métallique, et l'équivalent d'oxygène qui était uni au métal se joint aux quatre équivalens d'oxygène de l'acide hyposulfureux pour former le nouvel acide.

L'hyposulfite de baryte est celui qui se prête le mieux à la préparation de l'acide hyposulfurique bisulfuré. On met ce sel en suspension dans l'eau, et on y ajoute de l'iode jusqu'à ce que le mélange commence à se colorer. Le nouveau sel qui se forme se dépose peu à peu, après que l'iode et l'hyposulfite ont été dissous, et la liqueur finit par se prendre en masse. On la traite par l'alcool, pour en séparer l'iode libre et l'iodure de barium.

En traitant l'hyposulfate bisulfuré de baryte par la quantité d'acide sulfurique, dilué strictement nécessaire pour en précipiter la base, on met l'acide en liberté, et on le sépare par filtration du sulfate de baryte.

L'acide hyposulfurique bisulfuré est incolore, sans odeur, d'une saveur acide très-prononcée. On peut l'amener à un degré assez avancé de concentration sans le décomposer; néanmoins il n'a que peu de stabilité, et même à la température ordinaire ses élémens subissent peu à peu une dissociation de laquelle résultent du soufre, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

Il n'est pas altéré par les acides chlorhydrique et sulfurique étendus. L'acide nitrique, au contraire, l'attaque vivement, et en précipite du soufre.

Il précipite en blanc le protochlorure d'étain et le bichlorure de mercure, en jaune le nitrate de protoxyde du même métal; par

un excès de sel, ce dernier précipité devient noir. Avec le nitrate d'argent le précipité est d'abord blanc; après quelques secondes, il jaunit, et enfin il devient noir. E. P.

Page 232. *Acide phosphoreux.*

Si l'on mêle de l'acide phosphoreux avec une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, il se forme immédiatement un abondant précipité de soufre, et l'acide phosphoreux se trouve transformé en acide phosphorique; cette réaction, observée par M. Wöhler, offre un très-bon moyen de constater la présence de l'acide phosphoreux dans l'acide phosphorique; si celui-ci contient en même temps de l'acide arsenieux, le dépôt jaunit par la précipitation du sulfure d'arsenic.

L'acide phosphoreux se décèle aussi très-bien à l'aide de l'appareil de Marsh, parce qu'alors il se produit du phosphure hydrique, reconnaissable à son odeur alliacée. Si, de plus, on écrase la flamme avec une plaque de porcelaine, on remarque un cercle de lumière, comme lorsque le phosphore brûle dans un air étouffé ou dans le chlore. E. P.

Page 282. A la suite des *acides du manganèse.*

Acide ferrique. M. Frémy a obtenu une nouvelle combinaison de fer et d'oxygène, par la suroxydation du fer en présence de la potasse; l'*acide ferrique* correspond à l'acide manganique; sa composition est, par conséquent, représentée par la formule $\dot{F}e$.

On prépare le ferrate de potasse par voie sèche en projetant sur une partie de limaille de fer portée au rouge deux parties de nitre sec et en poudre. Le résidu est une masse rougeâtre, qui contient une grande quantité de ferrate de potasse. On obtient le même composé par la voie humide en faisant arriver un courant de chlore dans une dissolution très-concentrée de potasse qui tient en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer.

Le ferrate de potasse est décomposé par la chaleur, par les substances organiques, par les corps divisés. Sa dissolution dans l'eau est violette; une grande quantité d'eau le décompose en hydrate ferrique, oxygène et potasse. E. P.

FIN DU PREMIER VOLUME.

TABLE DU TOME PREMIER.

Avis de l'éditeur. v
Préface de l'auteur. . . . . vij

PREMIÈRE PARTIE.

De la manière dont les substances simples et leurs combinaisons simples se comportent avec les réactifs. 1

Section I. Des Bases. 2

1. Potasse. . . . . *Ib.*
2. Soude. 8
3. Lithine. 11
4. Ammoniaque. 15
5. Baryte. 19
6. Strontiane. 24
7. Chaux. 27
8. Magnésie. 32
9. Alumine. 36
10. Glucine. 40
11. Thorine. 42
12. Yttria. 44
13. Oxydes du Cérium. 46
    1° Oxyde céreux. . . . . *Ib.*
    2° Oxyde cérique. 48
14. Zircone. . . . . *Ib.*
15. Oxydes du Manganèse. 50
    1° Oxyde manganeux. . . . . *Ib.*
    2° Oxyde manganique. 55
    3° Oxyde mangano-manganique. 57
    4° Suroxyde de manganèse. . . . . *Ib.*
16. Oxyde zincique. 58
17. Oxydes du Cobalt. 62

1° Oxyde cobaltique. 62
2° Suroxyde de cobalt. 65
18. Oxydes du Nickel. 66
1° Oxyde niccolique. . . . . *Ib.*
2° Suroxyde de nickel. 69
19. Oxydes du Fer. . . . . *Ib.*
1° Oxyde ferreux. . . . . *Ib.*
2° Oxyde ferrique. 73
20. Oxyde cadmique. 78
21. Oxydes du Plomb. 80
1° Oxyde plombique. . . . . *Ib.*
2° Suroxyde plombeux. 85
3° Suroxyde plombique. . . . . *Ib.*
22. Oxyde bismuthique. 86
23. Oxydes de l'Urane. 89
1° Oxyde uraneux. . . . . *Ib.*
2° Oxyde uranique. 91
24. Oxydes du Cuivre. 94
1° Oxyde cuivreux. . . . . *Ib.*
2° Oxyde cuivrique. 97
25. Oxyde argentique. 106
26. Oxydes du Mercure. 109
1° Oxyde mercureux. . . . . *Ib.*
2° Oxyde mercurique. 112
27. Oxydes du Platine. 122
1° Oxyde platineux. . . . . *Ib.*
2° Oxyde platinique. 123
28. Oxydes du Palladium. 128
1° Oxyde palladeux. . . . . *Ib.*
2° Oxyde palladique. 131
29. Oxydes du Rhodium. . . . . *Ib.*
1° Oxydes rhodeux. . . . . *Ib.*
2° Oxyde rhodique. . . . . *Ib.*
30. Oxydes de l'Iridium. 134
1° Oxyde irideux. . . . . *Ib.*
2° Oxyde susirideux. . . . . *Ib.*
3° Oxyde iridique. 135

4° Oxyde susiridique. 138
31. Oxydes de l'Osmium. 139
1° Oxyde osmieux. . . . . *Ib.*
2° Oxyde susosmieux. . . . . *Ib.*
3° Oxyde osmique. . . . . *Ib.*
4° Oxyde susosmique. 141
32. Oxydes de l'Or. 142
1° Oxyde aureux. . . . . *Ib.*
2° Oxyde aurique. . . . . *Ib.*
33. Oxydes de l'Étain. 145
1° Oxyde stanneux. . . . . *Ib.*
2° Oxyde sustanneux. 148
3° Oxyde stannique. . . . . *Ib.*
34. Oxyde antimonique. 153
35. Oxydes du Molybdène. 158
1° Oxyde molybdeux. . . . . *Ib.*
2° Oxyde molybdique. 160
36. Oxyde tungstique. 162
37. Oxydes du Vanadium. 163
1° Sous-oxyde de vanadium. . . . . *Ib.*
2° Oxyde vanadique. . . . . *Ib.*
38. Oxyde chromique. 165

SECTION II. DES ACIDES. 169

Chap. I. Des Oxacides. . . . . *Ib.*

1. Acides du Soufre. . . . . *Ib.*
1° Acide sulfurique. . . . . *Ib.*
2° Acide hyposulfurique. 174
3° Acide sulfureux. 176
4° Acide hyposulfureux. 180
2. Acides du Sélénium. 183
1° Acide sélénique. . . . . *Ib.*
2° Acide sélénieux. 186
3. Acides du Tellure. 189
1° Acide tellurique. . . . . *Ib.*
2° Acide tellureux. 190
4. Acides du Nitrogène. 195

1. Acide nitrique. 195
2° Acide nitreux. 201
5. Acides du Chlore. 204
1° Acide oxychlorique. . . . . *Ib.*
2° Acide chlorique. 206
3. Acide chloreux. 210
6. Acide bromique. 215
7. Acides de l'Iode. 217
1. Acide oxyiodique. . . . . *Ib.*
2° Acide iodique. 218
8. Acides du Phosphore. 220
1. Acide phosphorique . . . . . *Ib.*
2° Acide phosphoreux. 232
3° Acide hypophosphoreux. 236
9. Acide borique. 238
10. Acide silicique. 241
11. Acide tantalique. 248
12. Acide titanique. 249
13. Acides de l'Antimoine. 256
1° Acide antimonique . . . . . *Ib.*
2° Acide antimonieux. 259
14. Acide molybdique. 262
15. Acide tungstique. 266
16. Acide vanadique. 268
17. Acide chromique. 274
18. Acides du Manganèse. 278
1° Acide hypermanganique. . . . . *Ib.*
2° Acide manganique. 281
19. Acide osmique. 283
20. Acides de l'Arsenic. 285
1° Acide arsenique. . . . . *Ib.*
2° Acide arsenieux. 290
21. Acides du Carbone. 327
1. Acide carbonique. . . . . *Ib.*
2. Acide oxalique. 331
3. Acides organiques non nitrogénés. . . 336
A. Acides organiques non volatils. . . 337

a. Acide tartrique. 339
b. Acide paratartrique. 342
c. Acide citrique. 344
d. Acide malique. 347
e. Acide lactique. 348

B. Acides organiques volatils. 350
a. Acide succinique. 351
b. Acide benzoïque. 353
c. Acide acétique. 355
d. Acide formique. 357

C. Acides organiques nitrogénés. 358

Chap. II. Des Hydracides. 359

1. Acide chlorhydrique. . . . . *Ib.*
2. Acide bromhydrique. 365
3. Acide iodhydrique. 370
4. Acide fluorhydrique. 376
5. Acide sulfhydrique. 387
6. Acide sélénhydrique. 414
7. Acide tellurhydrique. 415
8. Acide cyanhydrique. 416

SECTION III. DES CORPS SIMPLES. 426

1. Oxygène. . . . . *Ib.*
2. Hydrogène. 427
3. Nitrogène. . . . . *Ib.*
4. Soufre. 428
5. Sélénium 429
6. Phosphore. 430
7. Chlore. 432
8. Brôme. 433
9. Iode. . . . . *Ib.*
10. Fluor. 434
11. Carbone. . . . . *Ib.*
12. Bore. 436
13. Silicium. 437
14. Tantale. . . . . *Ib.*
15. Tellure. . . . . *Ib.*

16. Arsenic. 438
17. Chrome. 439
18. Molybdène. . . . . Ib.
19. Tungstène. 440
20. Vanadium. . . . . Ib.
21. Antimoine. 441
22. Titane. 442
23. Étain. 443
24. Or. 444
25. Platine. . . . . Ib.
26. Osmium. 445
27. Iridium. 446
28. Palladium. 448
29. Rhodium. 449
30. Mercure. 450
31. Argent. 451
32. Cuivre. 452
33. Urane. 453
34. Bismuth. 454
35. Plomb. 455
36. Cadmium. 456
37. Nickel. 457
38. Cobalt. 458
39. Zinc. 459
40. Fer. 460
41. Manganèse. 462
42. Zirconium. . . . . Ib.
43. Cérium. 463
44. Yttrium. . . . . Ib.
45. Thorinium. 464
46. Glucinium. . . . . Ib.
47. Aluminium. 465
48. Magnésium. . . . . Ib.
49. Calcium. 466
50. Strontium. . . . . Ib.
51. Barium. . . . . Ib.
52. Lithium. . . . . Ib.
53. Sodium. . . . . Ib.
54. Potassium. 467

SECONDE PARTIE.

DE LA MARCHE A SUIVRE DANS LES ANALYSES QUALITATIVES. . 469

CHAP. I. Des réactifs. . . . . *Ib.*
II. Des appareils. 500
III. Des règles générales à observer dans les analyses qualitatives. 503
IV. De la marche à suivre dans les essais au chalumeau. 510
V. De la marche à suivre dans l'analyse qualitative de combinaisons simples qui sont solubles dans l'eau, et qui ne résultent que d'une base unie à un acide, ou d'un métal uni à un corps non métallique. 536
1. Marche de l'analyse pour trouver la base ou le métal. 540
2. Marche de l'analyse pour trouver l'acide ou le corps non métallique. 545
VI. De la marche à suivre dans l'analyse qualitative de combinaisons simples qui sont absolument insolubles, ou du moins très-peu solubles dans l'eau, mais qui se dissolvent dans les acides, et qui ne résultent que d'une base unie à un acide, ou d'un métal uni à un corps non métallique. . 547
VII. De la marche à suivre dans l'analyse qualitative de combinaisons qui sont absolument insolubles, ou du moins très-peu solubles, dans l'eau et dans les acides, et qui ne résultent que d'une base unie à un acide ou d'un métal uni à un corps non métallique. 555
VIII. De la marche à suivre dans l'analyse qualitative de combinaisons composées qui sont très-solubles dans l'eau. 557
IX. De la marche à suivre dans l'analyse qualitative de combinaisons composées qui sont ou solubles seulement en partie, ou tout-à-fait insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides. 574

CHAP. X. De la marche à suivre dans l'analyse qualitative de combinaisons composées qui sont totalement, ou du moins en grande partie insolubles dans l'eau et dans les acides. 586

XI. De la marche à suivre dans l'analyse qualitative de substances qui peuvent contenir tous les principes constituans inorganiques connus. . . . 588

XII. De la marche à suivre dans l'analyse qualitative de quelques substances qu'on rencontre fréquemment dans la nature. 605

1. De l'analyse des silicates existant dans la nature. . . . . *Ib.*

2. De l'analyse des eaux minérales. . . . 632

XIII. De la marche à suivre dans l'analyse des gaz. . 639

NOTES ADDITIONNELLES. 652

Lanthane. . . . . *Ib.*

Suroxyde bismuthique. 653

Oxyde uranique. 654

Acide sulfhyposulfurique. . . . . *Ib.*

Acide bisulfhyposulfurique. 655

Acide phosphoreux. 656

Acide ferrique. . . . . *Ib.*

FIN DE LA TABLE DU TOME PREMIER.

CATALOGUE

DES

LIVRES DE MÉDECINE,

CHIRURGIE, ANATOMIE, PHYSIOLOGIE,
HISTOIRE NATURELLE, PHYSIQUE, CHIMIE, PHARMACIE,

QUI SE TROUVENT

CHEZ J.-B. BAILLIÈRE,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE,

RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 17,

A PARIS.

NOTA. Une correspondance active avec l'Angleterre et l'Allemagne permet à M. *J.-B. Baillière* d'exécuter dans un bref délai toutes les commissions de librairie qui lui seront confiées.

A LONDRES, CHEZ H. BAILLIÈRE,
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE FRANÇAISE ET ANGLAISE,
219, REGENT STREET.

Mai 1846.

Sous presse pour paraître incessamment.

THÉORIE POSITIVE DE L'OVULATION SPONTANÉE ET DE LA FÉCONDATION dans l'espèce humaine et les mammifères, par le docteur F.-A. Pouchet, professeur de zoologie au muséum d'histoire naturelle de Rouen. *Ouvrage qui a obtenu le grand prix de physiologie expérimentale à l'Institut de France*; 1 vol. in-8 de 450 pages, avec atlas de 20 planches in-4 coloriées.

SUPPLÉMENT AU DICTIONNAIRE UNIVERSEL DE MATIÈRE MÉDICALE ET DE THÉRAPEUTIQUE GÉNÉRALE, contenant l'indication, la description et l'emploi de tous les médicaments connus dans les diverses parties du globe; par F. Mérat et A.-J. Delens, membres de l'Académie royale de médecine; formant le tome VII du *Dictionnaire universel de matière médicale et de thérapeutique générale*, Paris, 1846, 1 vol. in-8 de 650 pag.

TRAITÉ DE LA SALUBRITÉ PUBLIQUE DANS LES GRANDES VILLES, par les docteurs Monfalcon et de Polinière, membres du conseil de salubrité du Rhône. 1 vol. in-8 de 600 pages.

DES ANOMALIES ARTÉRIELLES considérées dans leurs rapports avec la pathologie et la médecine opératoire, par le docteur Th. Duparcq, professeur d'anatomie à la Faculté de médecine de Montpellier. 1 vol. in-8 et atlas de 17 planches.

HYGIÈNE, ÉDUCATION et TRAITEMENT MORAL DES ENFANTS IDIOTS ET ARRIÉRÉS, par E. Séguin, ex-instituteur des idiots de l'hospice des Incurables, chargé des mêmes fonctions à l'hospice de Bicêtre. In-8.

DE LA PHLÉBITE ET DE L'INFECTION PURULENTE, par le docteur Ch. Sédillot, chirurgien en chef de l'hôpital militaire et professeur de la Faculté de médecine de Strasbourg. In-8, figures.

ÉLÉMENTS DE CHIMIE ORGANIQUE comprenant les applications de cette science à la physiologie animale; par le docteur E. Millon, professeur de chimie à l'hôpital militaire du Val-de-Grâce. Tome II in-8.

PÉDAGOGIE MÉDICALE, ou l'Hygiène appliquée à l'éducation physique, morale et intellectuelle, par le docteur F.-S. Ratier, médecin du collége municipal Rollin. 1 vol. in-8.

THÉORIE EXPÉRIMENTALE DE LA FORMATION DES OS, par P. Flourens, secrétaire perpétuel de l'Académie royale des sciences, etc. 1 vol. in-8 avec planches.

TRAITÉ PHILOSOPHIQUE DE L'HÉRÉDITÉ NATURELLE sous le type originel et le type acquis de l'organisation dans l'état de santé et l'état malade du système nerveux, et dans ses rapports avec les lois primordiales, les théories de la génération, les origines des facultés des êtres, et celles des diverses formes de névropathie et d'aliénation mentale; suivi de l'application des lois de l'hérédité aux affections dont elle est le principe; par le docteur Pr. Lucas. Paris, 1846, 2 vol. in-8. *Sous presse.*

LIVRES DE FONDS.

ANNUAIRE DE CHIMIE, comprenant les applications de cette science à la médecine et à la pharmacie, ou Répertoire des découvertes et des nouveaux travaux en chimie faits dans les diverses parties de l'Europe ; par MM. E. Millon, J. Reiset, avec la collaboration de M. F. Hoefer, D. M. *Première année*, Paris, 1845, 1 vol. in-8 de 700 pag. 7 fr. 50 c.

— *Deuxième année* 1846. 1 vol. in-8 de 900 pages. 7 fr. 50 c.

Cet ouvrage paraîtra régulièrement, en janvier de chaque année à partir de 1845.

Pour connaître le mouvement et les progrès qui s'opèrent en chimie, pour en apprécier tous les détails, il n'est pas de publications que les travailleurs ne doivent interroger; il leur faut consulter plus de vingt recueils, qui nécessitent non seulement beaucoup de temps, mais la connaissance de plusieurs langues. C'est dans le but d'obvier à ces inconvénients que les auteurs ont entrepris de présenter chaque année, en un volume, dans l'*Annuaire de chimie*, une exposition complète de l'ensemble de tous les travaux dont la chimie fait l'objet, et qui s'exécutent en France ou à l'étranger.

ANNALES D'HYGIÈNE PUBLIQUE ET DE MÉDECINE LÉGALE, par MM. Adelon, Andral, d'Arcet, Barruel, Bayard, Brierre de Boismont, Chevallier, Devergie, Esquirol, Gaultier de Claubry, Guérard, Keraudren, Leuret, Marc, Ollivier (d'Angers), Orfila, Parent-Duchatelet, Trébuchet, Villermé.

Les Annales d'hygiène publique et de médecine légale paraissent depuis 1829 régulièrement tous les trois mois par cahiers de 15 à 16 feuilles d'impression in-8, environ 250 pages, avec des planches gravées.

Le prix de l'abonnement par an pour Paris est de 18 fr.

21 fr., *franc de port*, pour les départements. — 24 fr. pour l'étranger.

La collection complète 1829 à 1845, dont il ne reste que peu d'exemplaires, 34 vol. in-8., fig., prix 506 fr. — Les dernières années séparément; prix de chaque : 18 f.

Tables alphabétiques par ordre des matières et par noms d'auteurs des Tomes I à XXX, pour 1829 à 1843, 2 parties, in-8. 2 fr.

ANNALES DE LA CHIRURGIE FRANÇAISE ET ÉTRANGÈRE, publiées par MM. Bégin, chirurgien-inspecteur, membre du Conseil de santé des armées, ancien chirurgien en chef de l'hôpital militaire du Val-de-Grâce; le docteur Marchal (de Calvi), professeur à l'hôpital militaire du Val-de-Grâce; Velpeau, professeur de clinique chirurgicale à la Faculté de Médecine de Paris, et Vidal (de Cassis), Chirurgien de l'hôpital du Midi, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.

Paris, 1841 à 1845. 15 vol. in-8, figures. 60 fr.

Chaque année séparément, 3 vol. in-8. 20 fr.

Cette importante collection présente l'état actuel de la chirurgie ; elle contient un grand nombre de mémoires de chirurgie, par MM. Velpeau, Bégin, Vidal de (Cassis), Marchal (de Calvi), Giraldès, Diffenbach, Liston, Ammon, Robert, Maisonneuve, Richet, Tardieu, d'Arcet, Sédillot, Chailly, Cazeaux, etc.

ARCHIVES DE MEDECINE COMPAREE, par M. Rayer, médecin de l'hôpital de la Charité, membre de l'Institut, de l'Académie royale de médecine, etc.

Ce recueil est publié tous les trois mois, par cahier de 8 feuilles grand in-4, avec pl. Prix de chaque cahier 5 fr.

— Les cahiers 1 à 5 forment le tome Ier. 1 vol. gr. in-4 avec IX pl. 25 fr.

ARCHIVES ET JOURNAL DE LA MÉDECINE HOMOEOPATHIQUE, publiés par une société de médecins de Paris. — *Collection complète*. Paris, 1834 - 1837, 6 volumes in-8. 30 fr.

C'est dans l'*Organon* et le *Traité des maladies chroniques*, la *Matière médicale pure* de Hahnemann, qu'on trouve les principes et les moyens d'application de cette doctrine nouvelle. Mais, quelque indispensables que soient ces trois ouvrages fondamentaux, bien des questions secondaires soulevées par la théorie et la pratique, n'ont pu y trouver place. Ces questions importantes ont cependant été examinées, discutées, approfondies à l'étranger, en Allemagne surtout. Ce journal a reproduit tout ce qui peut mettre en état de mieux apprécier le caractère et la haute portée de l'homœopathie.

ADET DE ROSEVILLE et Mad. **MERCIER**. Traité complet des manœuvres de tous les accouchements, avec 180 aphorismes sur les soins que réclament la mère et l'enfant pendant et après le travail et pendant les neuf premiers jours qui suivent la parturition; par E. Adet de Roseville et Mad. J. Mercier, professeurs d'accouchements, avec 13 planches. Paris, 1837, in-18. 3 fr. 50 c.

ALARD. De l'inflammation des vaisseaux absorbants, lymphatiques, dermoïdes et sous-cutanés, maladie désignée par les auteurs sous les différents noms d'*éléphantiasis des Arabes*, d'*œdème dur*, de *hernie charnue*, de *maladie glandulaire de Barbade*, etc., avec quatre planches en taille-douce, représentant les diverses formes, etc., par M. Alard, D. M. P., membre de l'Académie royale de Médecine, médecin de la Maison royale de Saint-Denis, etc.; *deuxième édition*. Paris, 1824, in-8. 6 fr.

ALARD. Du siége et de la nature des maladies, ou Nouvelles considérations touchant la véritable action du système absorbant dans les phénomènes de l'économie animale; par M. Alard. Paris, 1821, 2 vol. in-8. 12 fr.

ANGLADA. Traité de toxicologie générale envisagée dans ses rapports avec la physiologie, la pathologie, la thérapeutique et la médecine légale, par M. J. Anglada, professeur de médecine légale à la Faculté de Médecine de Montpellier, in-8, et tableaux toxicologiques servant à la recherche analytique des poisons. 5 fr. 50 c.

AUGUSTE SAINT-HILAIRE. Leçons de Botanique, comprenant principalement la Morphologie végétale, la Terminologie, la Botanique comparée, l'examen de la valeur des caractères dans les diverses familles naturelles, etc., par Auguste de Saint-Hilaire, membre de l'Institut, professeur de botanique à la Faculté des sciences. Paris, 1841, in-8 de 930 pages, avec 24 planches gravées 14 fr.

AUGUSTE SAINT-HILAIRE. Flora brasiliensis, ou Histoire et description de toutes les plantes qui croissent dans les différentes provinces du Brésil, par M. Auguste de Saint-Hilaire, membre de l'Institut de France, professeur de Botanique à la Faculté des Sciences. Ce bel ouvrage a été publié en 24 livraisons formant 3 vol. grand in-4, avec 192 planches gravées. Prix, au lieu de 360 fr.: *150 fr.*

Les dernières livraisons pourront être fournies au prix chaque de 15 fr.

Il ne reste que deux exemplaires, 3 vol. grand in-folio, papier vélin, figures coloriées et retouchées au pinceau. 500 fr.

Les planches ayant été détruites et ne possédant qu'un très petit nombre d'exemplaires de ce magnifique ouvrage, je ne pourrai fournir à ces prix réduits que pendant peu de temps.

BANCAL. Manuel pratique de la lithotritie, ou Lettres à un jeune médecin sur le broiement de la pierre dans la vessie; par A.-P. Bancal, docteur en médecine; suivi d'un rapport fait à l'Institut royal de France, par MM. Percy, Chaussier, Deschamps, Pelletan et Magendie, en faveur de son nouvel instrument pour l'opération de la cataracte par extraction, et d'une lettre descriptive de la manière de la pratiquer au moyen de cet instrument. Paris, 1829, in-8, avec cinq planches, le portrait de M. Dubois, et un *fac-simile* de son écriture. 5 fr.

BARTHEZ. Traité des maladies goutteuses, par P. J. Barthez, professeur de l'école de Médecine de Montpellier, etc. Paris, 1819, 2 vol. in-8 12 fr.

BAUDELOCQUE. Traité de la péritonite puerpérale, par A. C. Baudelocque, médecin de l'hôpital des Enfans, *ouvrage couronné par la Société royale de Médecine de Bordeaux*. Paris, 1830, in 8. 6 fr. 50 c.

BAUDET-DULARY. Essai sur les harmonies physiologiques. Paris, 1844, 1 vol. in-8 avec atlas de 22 planches. 8 fr.

BAUDRIMONT. Traité de chimie générale et spéciale, avec les applications aux arts, à la médecine et à la pharmacie, par le docteur A. Baudrimont, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, professeur de chimie. Paris, 1844-1846, t. Ier in-8 de 720 pages, avec 190 figures intercalées dans le texte. 9 fr.

Tome IIe, première partie in-8 de 432 pages avec 51 figures. 6 fr.

La 2e et dernière partie paraîtra incessamment.

« Convaincu que l'enseignement des sciences doit avoir pour but d'en faire comprendre l'ensemble et non point d'en développer toutes les parties, j'ai cru qu'il serait convenable de publier un traité de chimie dans lequel les faits utiles par leur application ou par l'appui qu'ils prêtent à la philosophie de cette science fussent enregistrés avec soin et d'une manière concise, mais aussi complète que possible, tandis que tous les faits douteux ou sans application en soient rejetés entièrement. Mon intention et mon désir sont que l'élève qui aura étudié ce traité de chimie, et qui en aura répété les principales expériences, puisse sans aucun autre secours consulter les annales de la science, et se mettre ainsi au courant des faits dont il désire connaître les détails. L'enseignement que j'ai fondé pour les sciences,

et en particulier pour la chimie et ses applications, m'a démontré, par huit années d'expériences, que ce but pouvait être atteint.

« Le choix des matières, le soin que j'ai apporté à n'enregistrer que des faits authentiques et qui, pour la plupart, ont été vérifiés dans mes laboratoires, me donnent aussi la confiance que ce livre pourra être consulté par ceux qui, connaissant la chimie ou se livrant à ses applications, ont besoin de renseignements positifs. » (*Préface de l'auteur.*)

BAUDRIMONT. Du sucre et de sa fabrication, suivi d'un précis de la législation qui régit cette industrie, par A. Trebuchet. Paris, 1841, in-8, avec 21 figures. 3 fr.

BAYLE. Bibliothèque de thérapeutique, ou Recueil de mémoires originaux et des travaux anciens et modernes sur le traitement des maladies et l'emploi des médicaments, recueillis et publiés par A.-L.-J. Bayle, D. M. P., agrégé et sous-bibliothécaire à la Faculté de Médecine, etc. Paris, 1828-1837, 4 forts vol. in-8. 28 fr.

La bibliothèque de thérapeutique, ayant pour unique but le perfectionnement des maladies, déduit de l'observation pure, est essentiellement un ouvrage de médecine pratique expérimentale, et n'a aucun rapport avec les traités de matière médicale consacrés en grande partie à des détails sur l'histoire naturelle, les propriétés physiques et chimiques des médicaments.

Elle se compose : 1° du recueil de tous les faits anciens et modernes publiés jusqu'aujourd'hui dans toutes les langues sur les vertus des agens thérapeutiques ; 2° de conclusions générales tirées de ces faits comparés, analysés et comptés, conclusions qui sont placées à la suite de chaque recueil d'observation sous le nom de *Résumés*.

Les faits cliniques enfermés par extrait ou en substance dans les quatre volumes de la bibliothèque de thérapeutique s'élèvent à 11,933.

BAZIN. Du système nerveux, de la vie animale et de la vie végétative, de leurs connexions anatomiques et des rapports physiologiques, psychologiques et zoologiques qui existent entre eux, par A. Bazin, professeur d'anatomie, de physiologie et de zoologie à la Faculté des Sciences de Bordeaux, etc. Paris, 1841, in-4, avec 6 planches. 8 fr.

BEAUVAIS. Effets toxiques et pathogénétiques de plusieurs médicaments sur l'économie animale dans l'état de santé, par le docteur Beauvais (de Saint-Gratien). Paris, 1845, in-8 de 420 pages. Avec huit tableaux in-folio. 7 fr.

BEAUVAIS. Clinique homœopathique, ou Recueil de toutes les observations pratiques publiées jusqu'à nos jours, et traitées par la méthode homœopathique. *Ouvrage complet.* Paris, 1836-1840, 9 forts volumes in-8. 45 fr.

BEBIAN. Manuel de l'enseignement pratique des sourds-muets ; par M. Bébian, censeur des études de l'Institution royale des Sourds-Muets, suivi de l'Art d'enseigner à parler aux sourds-muets, par l'abbé de l'Épée. Paris, 1827, 2 vol., dont un in-4, modèle d'exercices contenant 32 planches en taille-douce, et un vol. in-8. 16 fr.

BELMAS. Traité de la cystotomie sus-pubienne. Ouvrage basé sur près de cent observations tirées de la pratique du docteur Souberbielle, par D. Belmas, docteur en chirurgie de la Faculté de Paris, etc. Paris, 1827, in-8, fig. 6 fr.

BERTON. Traité pratique des maladies des enfants, depuis la naissance jusqu'à la puberté, fondé sur de nombreuses observations cliniques, et sur l'examen et l'analyse des travaux des auteurs qui se sont occupés de cette partie de la médecine, par M. le docteur A. Berton, avec des notes de M. le docteur Baron, médecin de l'hôpital des Enfants-Trouvés, etc. Deuxième édition entièrement refondue. Paris, 1842, in-8 de 820 pages. 9 fr.

Rendu éminemment pratique par le grand nombre d'observations cliniques qu'il réunit, par le concours et le résumé des opinions diverses, et par les développements thérapeutiques qu'il présente, ce nouveau *Traité des maladies des enfants* sera consulté avec fruit par tous les médecins.

BERZÉLIUS. Théorie des proportions chimiques, et tableaux synoptiques des poids atomiques des corps simples, et de leurs combinaisons les plus importantes, par J.-J. Berzélius. 2e édition considérablement augmentée. Paris, 1835, in-8. 8 fr.

BICHAT. Traité d'anatomie générale, nouvelle édition, avec des annotations, par Béclard et M. le professeur Blandin. Paris, 1831, 4 vol. in-8, avec 8 pl. 14 fr.

BICHAT. Traité d'anatomie descriptive, nouvelle édition. Paris 1831, 5 vol. in-8. 10 fr.

BIGEL. Homœopathie domestique, comprenant l'hygiène, le régime à suivre pendant le traitement des maladies et la thérapeutique homœopathique, par le docteur Bigel, précédée d'une notice sur l'hôpital homœopathique de la Charité de Vienne; *deuxième édition entièrement refondue*, par le docteur Beauvais (de Saint-Gratien). Paris, 1839, in-18, de 624 pages. 5 fr. 50 c.

BIGEL. Manuel d'hydrosudopathie, ou Traitement des maladies par l'eau froide, la sueur, l'exercice et le régime, suivant la méthode de V. Priessnitz, employée dans l'établissement de Graenfenberg; par le docteur Bigel, suivi d'un Mémoire sur la chaleur animale, par M. Pelletan, professeur à la faculté de médecine de Paris. Paris, 1840, grand in-18. 4 fr.

BILLARD. De la membrane muqueuse gastro-intestinale dans l'état sain et dans l'état inflammatoire, par le docteur C. Billard, ancien interne des hôpitaux civils de Paris, etc. Paris, 1825, in-8. 6 fr.

BLANDIN. Nouveaux Éléments d'anatomie descriptive; par F.-Ph. Blandin, ancien chef des travaux anatomiques, professeur de la Faculté de Médecine de Paris, chirurgien de l'Hôtel-Dieu. Paris, 1838, 2 forts volumes in-8. 16 fr.

Ouvrage adopté pour les dissections dans les amphithéâtres d'anatomie de l'école pratique de la Faculté de Médecine de Paris, et par le Ministère de la Guerre pour les élèves des hôpitaux militaires.

BLANDIN. Anatomie du système Dentaire, considérée dans l'homme et les animaux. Paris, 1836, in-8, avec une planche. 4 fr. 50 c.

BOENNINGHAUSEN. Manuel de thérapeutique médicale homœopathique, pour servir de guide au lit des malades et à l'étude de la matière médicale pure. Traduit de l'allemand par le docteur D. Roth. Paris, 1846, 1 vol. gr. in-18, de 600 pag. 7 fr.

BOENNINGHAUSEN. Tableau de la principale sphère d'action et des propriétés caractéristiques *des remèdes antipsoriques*, précédé d'un Mémoire sur la répétition des doses, par le docteur Hering. Traduit de l'allemand par De Bachmeteff et T. Rapou, avec des considérations sur les remèdes homœopathiques. Paris, 1846, in-8. 5 fr. 50 c.

BOISSEAU. Nosographie organique, ou Traité complet de Médecine pratique; par F.-G. Boisseau, D.M.P., memb. des Acad. roy. de Méd. de Paris et de Madrid, médecin en chef de l'hôpital militaire d'instruction de Metz. Paris, 1828-1830, 4 forts vol. in-8. 34 fr.

BOISSEAU. Pyrétologie Physiologique, ou Traité des fièvres considérées dans l'esprit de la nouvelle doctrine médicale; par F.-G. Boisseau. Quatrième édition augmentée. Paris, 1832, in-8. 9 fr.

BOIVIN. Mémorial de l'art des accouchements, ou Principes fondés sur la pratique de l'hospice de la Maternité de Paris, et sur celle des plus célèbres praticiens nationaux et étrangers, avec 143 gravures représentant le mécanisme de toutes les espèces d'accouchements; par madame Boivin, sage-femme en chef. *Quatrième édition, augmentée.* Paris, 1836, 2 vol. in-8. 14 fr.

Ouvrage adopté par le gouvernement comme classique pour les élèves de la Maison d'accouchements de Paris.

BOIVIN et DUGÈS. Traité pratique des maladies de l'utérus et de ses annexes, appuyé sur un grand nombre d'observations cliniques; par madame Boivin, docteur en médecine, sage-femme, surveillante en chef de la Maison royale de Santé, et A. Dugès, prof. à la Fac. de Méd. de Montpellier. Paris, 1833, 2 v. in-8 14 fr.

— Atlas de 41 planches in-fol., gravées et coloriées, *représentant les principales altérations morbides des organes génitaux de la femme.* Paris, 1833, in-fol., avec explication. 60 fr.

— L'ouvrage complet pris ensemble, 2 vol. in-8, atlas in-fol. 70 fr.

La qualification de *pratique* donnée à ce travail n'est pas une expression vaine et destinée seulement à le présenter sous des auspices plus favorables : il la mérite, parce qu'il est entièrement déduit de l'observation. Les auteurs ont donné aux maladies les plus fréquentes, à celles dont le diagnostic est le plus important et le plus difficile, à celles dont le traitement et ses divers modes peuvent être discutés d'après les résultats de l'expérience, toute l'extension nécessaire pour les rendre plus profitables au lecteur : en un mot, on y trouve à chaque pas d'excellents préceptes dont une longue pratique pouvait seule confirmer la justesse et l'utilité. Précision et clarté, jugement sain, érudition choisie, savoir solide : telles sont les qualités qui distinguent ce livre éminemment remarquable, destiné à occuper une des premières places dans les bibliothèques de tous les médecins, de tous les accoucheurs. Les observations personnelles de madame Boivin, fruit d'études longues, soit dans les hôpitaux

commerce spécialement aux femmes, soit en ville dans une pratique étendue, les remarques et les observations de M. Dugès, les souvenirs de madame Lachapelle, tout se réunit pour ajouter à l'attrait du sujet.

Un bel Atlas, in-folio, de quarante et une planches gravées et coloriées avec soin, exécutées sur les dessins de madame Boivin elle-même, par A. Chazal, si connu par la perfection qu'il apporte dans les planches anatomiques, forme le complément indispensable de l'ouvrage. Ces planches ne contribueront pas peu à répandre un grand jour sur des maladies que tant de causes ont laissées dans un vague et une obscurité aussi pénibles pour les gens de l'art que funestes pour les malades.

BOIVIN. Recherches sur une des causes les plus fréquentes et la moins connue de l'avortement, suivies d'un mémoire sur l'intro-pelvimètre, ou mensurateur interne du bassin ; par madame Boivin. Paris, 1828, in-8, fig. 4 fr.

BOIVIN. Nouvelles recherches sur l'origine, la nature et le traitement de la mole vésiculaire, ou Grossesse hydatique. Paris, 1827, in-8. 2 fr. 50 c.

BOIVIN. Observations sur les cas d'absorption du placenta, 1829. In-8. 1 fr. 50 c.

BOUCHUT. Manuel pratique des maladies des nouveaux-nés et des enfants à la mamelle, précédé d'une Notice sur l'éducation physique des jeunes enfants, par le docteur E. Bouchut, ancien interne du service des enfants de l'hôpital Necker. Paris, 1844, 1 vol. in-12 de 600 pages. 4 fr. 50 c.

Riche des travaux de ses devanciers, et mettant à profit sa position comme interne pendant plusieurs années dans le service des jeunes enfants dirigé par M. Trousseau, à l'hôpital Necker, M. Bouchut a pu, sous ce maître habile, étudier avec soin et sous leurs divers aspects les maladies qu'il décrit. La partie thérapeutique fixera surtout l'attention des praticiens, et c'est sous ce point de vue que se distingue le livre de M. Bouchut.

BOUDIN Traité des fièvres intermittentes, rémittentes et continues des pays chauds et des contrées marécageuses, suivi de recherches sur l'emploi des préparations arsénicales, par le docteur J.-C. Boudin, médecin en chef de l'hôpital militaire de Versailles, ancien médecin des hôpitaux de l'Algérie. Paris, 1842, in-8. 5 fr.

BOUDIN. Études de géologie médicale sur la phthisie pulmonaire et la fièvre typhoïde dans leurs rapports avec les localités marécageuses. Paris, 1843, in-8. 2 fr. 50 c.

BOUILLAUD. Traité de nosographie médicale, par J. Bouillaud, professeur de clinique médicale à la Faculté de Médecine de Paris, médecin de l'hôpital de la Charité, conseiller de l'Université. Paris, 1846, 5 vol. in-8 de 700 pag. chacun. 35 fr.

Pour entreprendre un *Traité de nosographie médicale*, il faut être bien pénétré du désir d'être utile à la science: il faut être, comme M. Bouillaud, placé à la tête d'un grand service médical, et avoir vu et dent fois vu les mêmes affections sous leurs divers aspects, afin de pouvoir les décrire avec exactitude, en faire bien connaître les symptômes et en formuler le traitement approprié. On conviendra qu'il n'y a guère qu'un professeur de clinique médicale qui puisse remplir les conditions requises pour la composition d'un tel ouvrage. Aussi les travaux, les difficultés de tout genre que présente la composition d'un traité de médecine, même aux médecins qui s'y sont préparés par une longue expérience au lit des malades, sont réellement extrêmes. On ne doit donc pas s'étonner si ce n'est qu'après quinze ans d'enseignement pratique dans la chaire illustrée par les Corvisart et les Laënnec, ses prédécesseurs, que M. Bouillaud, essayant de remplir une des lacunes de la littérature médicale actuelle, s'est décidé à publier son *Traité de nosographie médicale*.

BOUILLAUD. Clinique médicale de l'Hôpital de la Charité, ou Exposition statistique des diverses maladies traitées à la Clinique de cet hôpital; par J. Bouillaud, professeur de clinique médicale à la Faculté de Médecine de Paris, médecin de l'hôpital de la Charité. Paris, 1837. 3 vol. in-8. 21 fr.

BOUILLAUD. Traité clinique des maladies du coeur, précédé de recherches nouvelles sur l'anatomie et la physiologie de cet organe; par J. Bouillaud. *Deuxième édition considérablement augmentée*, Paris, 1841, 2 forts vol. in-8, avec 8 planches gravées. 16 fr.

Ouvrage auquel l'Institut de France a accordé le grand prix de médecine.

BOUILLAUD. Traité clinique du rhumatisme articulaire, et de la loi de coïncidence des inflammations du coeur avec cette maladie; par J. Bouillaud. Paris, 1840. in-8. 7 fr. 50 c.

Ouvrage servant de complément au *Traité des maladies du coeur*.

BOUILLAUD. Essai sur la philosophie médicale et sur les généralités de la clinique médicale, précédé d'un Résumé philosophique des principaux progrès de la médecine et suivi d'un parallèle des résultats de la formule des saignées coup sur coup avec ceux de l'ancienne méthode dans le traitement des phlegmasies aiguës; par J. Bouillaud. Paris, 1837, in-8. 6 fr.

BOUILLAUD. Traité pratique, théorique et statistique sur le choléra-morbus de Paris, appuyé sur un grand nombre d'observations recueillies à l'hôpital de la Pitié ; par J. Bouillaud. 1832, in-8 de 450 pages. 6 fr. 50 c.

BOUILLAUD. Traité clinique et expérimental des Fièvres dites essentielles; par J. Bouillaud. Paris, 1826, in-8. 7 fr.

BOUILLAUD. Exposition raisonnée d'un cas de nouvelle et singulière variété d'hermaphrodisme, observée chez l'homme. Paris, 1833, in-8, fig. 1 fr. 50 c.

BOUILLAUD. De l'introduction de l'air dans les veines. Rapport à l'Académie royale de Médecine. Paris, 1838, in-8. 2 fr.

BOURDON. Principes de physiologie comparée, ou Histoire des phénomènes de la vie dans tous les êtres qui en sont doués, depuis les plantes jusqu'aux animaux les plus complexes; par Isid. Bourdon, D M. P., membre de l'Académie royale de Médecine. Paris, 1830, in-8. 6 fr.

BOURDON. Principes de physiologie médicale; par Isid. Bourdon. Paris, 1828, 2 vol. in-8 12 fr.

BOURDON. Recherches sur le mécanisme de la respiration et sur la circulation du sang; essais qui ont obtenu une mention honorable au concours de l'Institut; par Isid. Bourdon, D. M. P. Paris, 1820, in-8. 2 fr.

BOURDON. De l'influence de la pesanteur sur quelques phénomènes de la vie; par Isid. Bourdon. Paris, 1823, in-8. 75 c.

BOUSQUET. Traité de la vaccine et des Eruptions varioleuses ou varioliformes; *ouvrage rédigé sur la demande du gouvernement*, par J. B. Bousquet, D. M., secrétaire du conseil et membre de l'Académie royale de Médecine, chargé des vaccinations gratuites. Paris, 1833, in-8. 6 fr.

BOUSQUET. Notice sur le cowpox, ou petite vérole des vaches, découvert à Passy en 1836, par J.-B. Bousquet. Paris, 1836, in-4, avec une grande planche. 2 fr. 50 c.

BRACHET. Recherches expérimentales sur les fonctions du système nerveux ganglionaire, et sur leur application à la pathologie; par J.-L. Brachet, médecin de l'Hôtel-Dieu de Lyon, etc. *Deuxième édition* augmentée. Paris, 1837, in-8. 7 fr.

BRESCHET. Mémoires chirurgicaux sur différentes espèces d'anévrismes; par G. Breschet, professeur d'anatomie à la Faculté de Médecine de Paris, chirurgien de l'Hôtel-Dieu. Paris. 1834, in-4, avec six planches in-fol. 12 fr.

BRESCHET. Recherches anatomiques et physiologiques sur l'Organe de l'ouïe et sur l'Audition dans l'homme et les animaux vertébrés; par G. Breschet. Paris, 1836, in-4, *avec 13 planches gravées.* 16 fr.

BRESCHET. Recherches anatomiques et physiologiques sur l'organe de l'ouïe des poissons; par G. Breschet, Paris, 1838, in-4, avec 17 planches gravées. 12 fr.

BRESCHET. Recherches anatomiques et physiologiques sur l'organe de l'audition des oiseaux. Paris, 1836, in-8 et atlas de 8 planches in-4. 7 fr.

BRESCHET. Le Système lymphatique considéré sous les rapports anatomique, physiologique et pathologique. Paris, 1836, in-8, avec 4 planches. 6 fr.

BROUSSAIS. De l'irritation et de la folie, ouvrage dans lequel les rapports du physique et du moral sont établis sur les bases de la médecine physiologique, par F. J. V. Broussais, membre de l'Institut, professeur à la Faculté de médecine de Paris, etc. *Deuxième édition, entièrement refondue.* Paris, 1839, 2 vol. in-8. 15 fr.

C'est surtout dans le *Traité de l'Irritation et de la Folie* que M. Broussais a déployé cette puissance de raisonnement et cette force de logique qu'il apportait dans la discussion. Ici les questions les plus ardues de la philosophie et de la physiologie sont développées avec cette chaleur de style et cette hardiesse de pensée qui n'appartiennent qu'aux hommes de génie.

BROUSSAIS. Cours de phrénologie, fait à la Faculté de Médecine de Paris. Paris, 1836, un vol. in-8 de 850 pages, fig. 9 fr.

BROUSSAIS. Examen des doctrines médicales et des systèmes de nosologie, précédé de propositions renfermant la substance de la médecine physiologique. Troisième édition. Paris, 1829-1834, 4 forts vol. in-8. 15 fr.

BROUSSAIS. Mémoires sur la philosophie de la médecine, et sur l'influence que les travaux des médecins physiologistes ont exercée sur l'état de la médecine en France. Paris, 1832, in-8. 1 fr. 50 c.

BROUSSAIS. De la théorie médicale dite pathologique, ou Jugement de l'ouvrage de M. Prus. Paris, 1826, in-8. 3 fr.

BROUSSAIS. Notice historique sur la vie, les travaux, les opinions médicales et philosophiques, de F. J. V. Broussais, précédée de sa profession de foi, et suivie des

discours prononcés sur sa tombe; par le docteur H. de Montégre, secrétaire de M. Broussais pendant plusieurs années. Paris, 1839, in-8 de 158 pages, avec un beau portrait gravé. 2 fr. 50 c.

BROUSSAIS. Atlas historique et bibliographique de la médecine, ou Histoire de la médecine, composée de tableaux sur l'histoire de l'anatomie, de la physiologie, de l'hygiène, de la médecine, de la chirurgie, de l'obstétrique, de la matière médicale, de la pharmacie, de la médecine légale, de la police médicale et de la bibliographie, avec une introduction, etc., par C. Broussais, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris, médecin en chef professeur à l'hôpital militaire du Gros-Caillou. Paris, 1834, in-fol. 8 fr.

BROUSSAIS. Hygiène morale, ou Application de la Physiologie à la Morale et à l'Éducation, par C. Broussais. Paris, 1837, in-8. 5 fr.

BROUSSAIS. De la statistique appliquée a la pathologie et a la thérapeutique; par C. Broussais. Paris, 1840, in-8. 2 fr. 50 c.

BROUSSAIS. Histoire des méningites cérébro-spinales qui ont régné épidémiquement en France, depuis 1837 à 1842, d'après les documents recueillis par le Conseil de santé des armées, par le docteur C. Broussais. Paris, 1843, in-8. 3 fr. 50 c.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE DES SCIENCES MÉDICALES et des sciences qui s'y rapportent, ou Indication de tous les ouvrages qui se publient en France sur la Médecine, la Chirurgie, l'Anatomie, la Physiologie, la Physique, la Chimie, l'Histoire naturelle, etc., suivi d'un Catalogue de livres anciens et modernes français et étrangers.

Ce *Bulletin*, commencé en 1843, paraît tous les trois mois par cahiers de 32 à 40 pages. A la fin de chaque année, il est ajouté une table alphabétique des matières et des noms d'auteurs. — Prix de l'abonnement par an, franco pour toute la France : 3 fr.

BULLETIN DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE, Publié par les soins de la commission de publication de l'Académie, et rédigé par MM. E. Parisset, secrétaire perpétuel, Mélier, secrétaire annuel, et J.-B. Bousquet, secrétaire du conseil.

Le Bulletin est publié tous les quinze jours, par cahiers de 3 feuilles (48 pag. in 8).
Prix de l'abonnement pour un an *franco* pour toute la France. 15 fr.
Collection du 1er octobre 1836 au 30 septembre 1845 : Neuf années formant 10 forts volumes in-8 de chacun 1100 pages 80 fr.
Chaque année séparée in 8 de 1100 pages 12 fr.

Ce Bulletin *officiel* rend un compte exact et impartial des séances de l'Académie royale de Médecine, et présentant le tableau fidèle de ses travaux, il offre l'ensemble de toutes les questions importantes que les progrès de la médecine peuvent faire naître; l'Académie étant devenue le centre d'une correspondance presque universelle, c'est par les documents qui lui sont transmis que chacun de ses membres peut suivre les mouvements de la science dans tous les lieux où elle peut être cultivée, en connaître, presqu'au moment où elles naissent, les inventions et les découvertes. — L'ordre du Bulletin est celui des séances : on insérit d'abord la correspondance soit officielle, soit manuscrite, soit imprimée; à côté de chaque pièce, on lit les noms des commissaires chargés d'en rendre compte à la Compagnie. Le rapport est-il lu, approuvé, les rédacteurs le donnent en totalité quelle que soit son importance et son étendue : est-il suivi de discussions, ils s'appliquent avec la même impartialité à les reproduire dans ce qu'elles offrent d'essentiel, principalement sous le rapport pratique. C'est dans le Bulletin seulement que sont reproduites dans tous leurs détails et avec impartialité les discussions relatives à l'*Empyème*, au *Magnétisme*, à la *Morve*, à la *Fièvre typhoïde*, à la *Statistique appliquée à la médecine*, à l'*Introduction de l'air dans les veines*, au *système nerveux*, l'*Empoisonnement par l'arsenic*, l'*Organisation de la pharmacie*, la *Ténotomie*, le *Cancer des mamelles*, l'*Ophthalmie*, les *Injections iodées*, etc. Ainsi, tout correspondant, tout médecin, tout savant qui transmettra un écrit quelconque à l'Académie, en pourra suivre les discussions et connaître exactement le jugement qui en est porté.

BURDACH. Traité de Physiologie considérée comme science d'observation, par G.-F. Burdach, professeur à l'université de Kœnigsberg, avec des additions par MM. les professeurs Baer, Moser, Meyer, J. Muller, Rathke, Siebold, Valentin, Wagner. Traduit de l'allemand sur la deuxième édition, par A.-J.-L. Jourdan. *Ouvrage complet*, Paris, 1837-1841, 9 forts vol. in-8, figures. 63 fr.

Ce que Haller fit pour le siècle dernier, M. Burdach l'exécute pour le nôtre; il nous donne un Traité dans lequel on trouve l'état présent de la physiologie, et surtout l'inventaire méthodique des innombrables recherches, dont cette science s'est enrichie depuis l'illustre professeur de Gœttingue. Anatomiste habile, expérimentateur ingénieux, érudit profond, savant initié par la connaissance de toutes les langues, aux travaux des diverses nations de l'Europe, et philosophe digne de l'école qui s'enorgueillit d'avoir produit Kant, il rapporte, examine, discute et apprécie les faits avec cette élévation de vues et cette largeur de pensée qui caractérisent les hommes supérieurs. Trop ami du vrai pour se livrer aux mesquins calculs de la vanité, et convaincu qu'un seul écrivain ne saurait aujourd'hui embrasser dans tous ses détails un sujet aussi vaste que la biologie, il a invoqué l'assistance de ceux d'entre ses compatriotes qui en avaient plus spécialement étudié quelque partie.

MM. *Baer, Meyen, Meyer, Müller, Rathke, Siebold, Valentin* et *Wagner*, ont répondu avec empressement à cet appel généreux, et du concours de tant d'illustrations est sortie une véritable encyclopédie physiologique, qui prendra rang dans l'histoire, à côté de l'inestimable traité de Haller, dont elle est devenue le complément nécessaire. Toutes les observations modernes y sont non pas réunies sous les formes sèches d'une simple énumération, mais coordonnées sous les inspirations d'un virtualisme en harmonie avec les tendances platoniciennes de notre époque, et dont pourront aisément faire abstraction ceux qui sont demeurés fidèles aux principes d'une autre philosophie.

BUSSY ET BOUTRON-CHARLARD. Traité des moyens de reconnaître les falsifications des drogues simples et composées et d'en constater le degré de pureté, par MM. Bussy et Boutron-Charlard, professeurs à l'Ecole de pharmacie. Paris, 1829, in-8. 3 fr. 50 c.

CABANIS. Rapports du physique et du moral de l'homme, et Lettre sur les Causes premières, par P. J. G. Cabanis, précédé d'une Table analytique, par Destutt de Tracy, huitième édition augmentée de Notes, et précédée d'une Notice historique et philosophique sur la vie, les travaux et les doctrines de Cabanis; par L. Peisse, Paris, 1844, in-8 de 780 pages. 7 fr. 50 c.

Dans cette réunion de libres penseurs, qui à la fin du dix-huitième siècle ont jeté tant d'éclat sur la philosophie et la littérature françaises, Cabanis est peut-être celui de tous dont les écrits ont exercé l'influence la plus marquée sur les idées scientifiques de notre temps. Son livre des *Rapports du physique et du moral de l'homme*, est resté comme un des plus brillants et des plus solides monuments de l'esprit et de la science de cette forte génération, qui, après avoir préparé la révolution par ses idées, l'accomplit elle-même dans les faits. Les vicissitudes de la philosophie et de la science depuis un demi-siècle n'ont rien fait perdre de sa popularité à ce bel ouvrage, qui est devenu classique. Aussi le public pensant accueillera avec intérêt une édition nouvelle de ce beau livre, à laquelle un écrivain et critique distingué, M. L. Peisse, a ajouté un travail important sur *la Vie*, *les Ouvrages et les Doctrines* de Cabanis, et de nombreuses Notes destinées à la discussion et quelquefois à la rectification des idées de ce philosophe. La notice biographique, composée sur des renseignements authentiques fournis en partie par la famille même de Cabanis, est à la fois la plus complète et la plus exacte qui ait été publiée. On a joint au livre la *Lettre sur les causes premières*, dans laquelle Cabanis explique sa dernière pensée sur ces grands problèmes philosophiques. Le livre des *Rapports* et la *Lettre*, contiennent tout le système de Cabanis; ces deux ouvrages s'interprètent et se complètent mutuellement; l'édition publiée par M. Peisse est la seule qui les réunisse, et c'est aussi la seule qui soit accompagnée d'un travail historique et critique, digne du sujet et de l'auteur.

CADET GASSICOURT. Formulaire magistral et mémorial pharmaceutique, par Ch. Cadet Gassicourt, 7e édition, augmentée par F. Cadet Gassicourt, pharmacien, Cottereau et L. de la Morlière, D. M. P., et contenant le *Rapport de l'Académie royale de Médecine sur les nouveaux poids et mesures et la concordance des poids anciens avec le système décimal*. Paris, 1840, in-18 de 700 pages. 5 fr.

CALMEIL. De la Paralysie considérée chez les aliénés, recherches faites dans le service et sous les yeux de MM. *Royer-Collard* et *Esquirol*; par L.-F. Calmeil, D. M. P., médecin à la Maison royale des aliénés de Charenton. Paris, 1826, in-8. 6 fr. 50 c.

CALMEIL. De la folie considérée sous le point de vue pathologique, philosophique, historique et judiciaire, depuis la renaissance des sciences en Europe jusqu'au dix-neuvième siècle; description des grandes épidémies de délire simple ou compliqué qui ont atteint les populations d'autrefois, et régné dans les monastères. Exposé des condamnations auxquelles la folie méconnue a souvent donné lieu, par L.-F. Calmeil. Paris, 1845, 2 vol. in-8. 14 fr.

CAP. Principes élémentaires de Pharmaceutique, ou Exposition du système des connaissances relatives à l'art du pharmacien; par P.-A. Cap, pharmacien, membre de la Société de pharmacie de Paris. Paris, 1837, in-8. 6 fr. 50 c.

CARAULT. Guide des mères qui veulent nourrir, ou Préceptes sur l'éducation de la première enfance; par E. Carault, docteur en médecine de la Faculté de Paris, membre de plusieurs Sociétés savantes. Paris, 1828, in-18. 2 fr. 50 c.

CASAMAYOR. Réflexions et observations anatomico-chirurgicales sur l'anévrisme spontané en général, et en particulier sur celui de l'artère fémorale, par J.-L.-L. Casamayor, docteur en médecine de la Faculté de Paris, etc. Paris, 1825, in-8. 6 fr.

CASSAN. Recherches anatomiques et physiologiques sur les cas d'utérus double et de superfétation; par A.-L. Cassan, docteur en médecine de la Faculté de Paris, ancien interne des hôpitaux. Paris, 1826, in-8, figures. 2 fr. 50 c.

CASTEL. Exposition des attributs du système nerveux, Réfutation de la doctrine de Charles Bell, et Explication des phénomènes de la paralysie, par le docteur L. Castel, membre de l'Académie royale de médecine. *Deuxième édition*, augmentée. Paris, 1845, in-8. 4 fr.

CARUS. Traité élémentaire d'anatomie comparée, suivi de Recherches d'anatomie philosophique ou transcendante sur les parties primaires du système nerveux et du squelette intérieur et extérieur; par C.-C. Carus, D. M., professeur d'anatomie comparée, médecin du roi de Saxe; traduit de l'allemand sur la deuxième édition, et précédé d'une *esquisse historique et bibliographique de l'Anatomie comparée*, par A.-J.-L. Jourdan, membre de l'Académie royale de Médecine. Paris, 1835. 3 forts vol. in-8, *accompagnés d'un bel atlas de 31 planches gr. in-4 gravées.* 34 fr.

Dans cet ouvrage, l'auteur explique successivement les différents organes et systèmes dans les différentes classes d'animaux. Ce traité est digne d'une étude sérieuse, tant à cause de l'exposition claire et précise des faits principaux de la science, que des remarques pleines de profondeur et de nouveauté que l'auteur prodigue à chaque instant. Rempli des idées générales qui sont nées pour lui de la contemplation des détails, éclairant les particularités par la lumière de ces idées générales, l'auteur jette du charme et de l'intérêt sur des objets que l'on trouve parfois arides, et provoque dans l'esprit du lecteur de longues et sérieuses réflexions. C'est un excellent traité d'anatomie comparée, avec l'étude duquel les savants français se familiariseront aux idées allemandes, avantage qui a son importance à une époque où les Allemands rendent tant de services à la zoologie.

Un atlas fort bien gravé facilite l'étude et donne la représentation fidèle des formes les plus importantes du règne animal. Il contient aussi les constructions hypothétiques d'après lesquelles M. Carus conçoit une formation des êtres organisés; elles servent à l'intelligence du troisième volume, où l'auteur expose ses théories sur l'anatomie philosophique.

CAZAUVIEILH. Du suicide, de l'aliénation mentale et des crimes contre les personnes, comparés réciproquement : recherches sur ce premier penchant chez les habitants de la campagne; par M. Cazauvieilh, médecin de l'hospice de Liancourt, ancien interne de l'hospice de la Salpêtrière. Paris 1840, in-8, 5 fr.

CELSE (A.-C.). Traité de la médecine en VIII livres; traduction nouvelle par MM. Fouquier, professeur de la Faculté de Médecine de Paris, et Ratier. Paris, 1824, in-18 de 550 pages. 3 fr.

CELSI (A.-C.). De re medica libri octo, editio nova, curantibus P. Fouquier, in saluberrima Facultate Parisiensi professore, et F.-S. Ratier, D. M. Parisiis, 1823, in-18, pap. fin des Vosges. 3 fr.

— Le même, papier vélin. 5 fr.

CHAILLY. Traité pratique de l'art des accouchements, par M. Chailly (Honoré), professeur de l'art des accouchements, ancien chef de clinique de la Clinique d'accouchement à la Faculté de médecine de Paris. *Deuxième édition*, considérablement augmentée. Paris, 1845, 1 vol. in-8 de 900 pages, accompagné de 248 pl. intercalées dans le texte, et propres à faciliter l'étude. 9 fr.

Ouvrage adopté par le Conseil royal de l'instruction publique pour les facultés, les écoles préparatoires et les cours départementaux institués pour les sages-femmes.

« Nous ne devons pas craindre d'avancer qu'il n'est point de livre élémentaire d'obstétrique, quelque mérite qu'il ait d'ailleurs, qui soit pour un jeune accoucheur, à qui ne manquent pas les lumières, mais à qui peut faire défaut l'expérience, un guide plus éclairé, plus sûr que ne l'est l'ouvrage de M. Chailly. Là, en effet, dans tous le cours de la grossesse, dans chaque présentation du fœtus, dans les suites de couches, partout où peuvent se manifester des accidents, sont présentés, sont clairement exposés les plus efficaces moyens d'y remédier. L'auteur est entré dans des détails de conduite que les praticiens sauront certainement apprécier.

» Un perfectionnement auquel on ne saurait donner trop d'éloges est l'intercalation dans le texte de deux cent quarante-huit figures, qui toutes ont été composées et dessinées par l'auteur. Outre celles entièrement nouvelles qui représentent le développement du col utérin, le ballottement et l'auscultation obstétricale, nous n'avons pas pu ne pas remarquer celles qui élucident les articles *Vices de conformation du bassin et des parties molles*, *Forceps*, *Présentation du sommet*, *Présentation de l'extrémité pelvienne*, *Evolution spontanée*, *Dégagement du sommet*, *Dégagement de la face*. Il nous semble impossible que quelques unes de ces figures n'aient pas été surprises au lit du travail, tant elles sont frappantes de vérité. (*Journal des conn. méd.-chirurg.*)

CHERVIN, LOUIS et TROUSSEAU. Documents sur la fièvre jaune, recueillis par les membres de la commission médicale envoyée à Gibraltar par le gouvernement français, pour observer l'épidémie de fièvre jaune qui a régné dans cette place en 1828. Paris, 1830, 2 vol. in-8, avec cartes et plans. 16 fr.

CHEVALLIER. Essai sur la dissolution de la Gravelle et des calculs de la Vessie; par A. Chevallier, professeur à l'École de Pharmacie, membre de l'Académie royale de Médecine, etc. Paris, 1837, in-8. 3 fr. 50 c.

CHOSSAT. Recherches expérimentales sur l'inanition, par le docteur Ch. Chossat. (Ouvrage qui a remporté le prix de physiologie expérimentale à l'Académie Royale des sciences de l'Institut.) Paris, 1844, in-4. 7 fr.

Division de cet ouvrage de l'alimentation normale.—1re *partie*. Des effets de l'inanition sur le poids du corps. — De l'abstinence complète des aliments. — De la diminution de poids du corps. De la perte diurne et intégrale. — Des influences qui modifient la perte intégrale proportionnelle, obésité, âge, durée de la vie. De la diminution de poids chez les animaux à sang froid. — De l'alimentation insuffisante quant à la quantité et la nature de l'aliment. — Des autopsies. — 2e *partie*. Des effets de l'inanition sur la chaleur animale. — De la chaleur animale pendant l'alimentation normale et pendant l'inanition. — Abstinence complète, alimentation insuffisante, dernier jour de la vie dans l'inanition. — Chaleur animale. — Respiration, circulation, fonctions cérébrales et musculaires. — Du réchauffement artificiel. — Du terme de mort imminente. — Réanimation. — Vie artificielle. — Terminaison du réchauffement.

CIVIALE. De la lithotritie, ou Broiement de la pierre dans la vessie, par le docteur Civiale. Paris, 1827, in-8, avec sept planches. 7 fr.

CIVIALE. Lettres sur la lithotritie, ou Broiement de la pierre dans la vessie, *pour servir de suite et de complément à l'ouvrage précédent*, par le docteur Civiale. Ire Lettre à M. Vincent Kern. Paris, 1827. — IIe Lettre. Paris, 1828. — IIIe Lettre. *Lithotritie uréthrale*. Paris, 1831.—IVe Lettre à M. Dupuytren. Paris, 1833. 4 part. in-8. 10 fr. 50 c.

CIVIALE. Parallèle des divers moyens de traiter les calculeux, contenant l'examen comparatif de la lithotritie et de la cystotomie, sous le rapport de leurs divers procédés, de leurs modes d'application, de leurs avantages ou inconvénients respectifs; par le docteur Civiale. Paris, 1836, in-8, fig. 8 fr.

CLARK. Traité de la consomption pulmonaire, comprenant des recherches sur les causes, la nature et le traitement des maladies tuberculeuses et scrophuleuses en général, par J. Clark, médecin consultant du Roi des Belges, etc., trad. de l'anglais par H. Lebeau, docteur-médecin. Paris, 1836, in-8 6 fr.

COLLADON. Histoire naturelle et médicale des gasses, et particulièrement de la casse et des senés employés en médecine; par le docteur Colladon. Montpellier, 1816, in-4, avec 19 planches. 10 fr.

COLLIN. Des diverses méthodes d'exploration de la poitrine et de leur application au diagnostic de ses maladies; par V. Collin, docteur en médecine de la Faculté de Paris; *deuxième édition, augmentée*. Paris, 1831, in-8. 2 fr. 50 c.

COLLINEAU. Analyse physiologique de l'entendement humain, d'après l'ordre dans lequel se manifestent, se développent et s'opèrent les mouvements sensitifs, intellectuels, affectifs et moraux, suivie d'exercices sur divers sujets de philosophie; par M. Collineau, membre de l'Académie royale de médecine, médecin de la prison de Saint-Lazare. Paris, 1843, in-8. 7 fr.

CUVIER. Iconographie du règne animal de G. Cuvier, ou Représentation d'après nature de l'une des espèces les plus remarquables, et souvent non encore figurée, de chaque genre d'animaux; pouvant servir d'atlas à tous les Traités de zoologie; par E. Guérin, membre de la Société d'Hist. nat. Paris, 1830-1844, 7 vol. grand in-8.

Ce bel ouvrage est *complet*. Il a été publié en 50 livraisons, savoir : 45 livraisons de chacune 10 planches gravées, et 5 livraisons, 46 à 50, contenant le texte descriptif.

Les 46e, 47e, 48e 49e, 50e et dernière livraison, contiennent le texte descriptif. 2 vol. grand in-8, ensemble 916 pages. Prix, 30 fr.
Prix de chaque livraison, in-8, figures noires, 6 fr.
— In-8, figures coloriées, 15 fr.
Prix d'un exemplaire complet, figures coloriées, relié en 3 vol. grand in-8, 360 fr.

CRUVEILHIER. Anatomie pathologique du Corps humain, ou Descriptions, avec figures lithographiées et coloriées, des diverses altérations morbides dont le corps humain est susceptible; par J. Cruveilhier, professeur d'anatomie pathologique à la Faculté de Médecine de Paris, médecin de l'hôpital de la Charité, président perpétuel de la Société anatomique, etc.

Ce bel *ouvrage est complet*; il a été publié en 41 livraisons, chacune contenant 6 feuilles de texte in-folio grand-raisin vélin, caractère neuf de F. Didot, avec 5 planches coloriées avec le plus grand soin, et 6 planches lorsqu'il n'y a que quatre planches de coloriées. Les dessins et la lithographie ont été exécutées à M. A Chazal. Le prix de chaque livraison est de 11 francs.

Table du contenu de chaque livraison. — L'ouvrage complet forme 2 forts volumes grand in-folio avec 233 planches coloriées.

1. Maladies du placenta, des nerfs ganglionnaires, des reins, vices de conformation.
2. Maladies des vaisseaux lymphatiques, de la rate, du cerveau, pieds-bots.
3. Apoplexie et gangrène du poumon, anévrismes de l'aorte, maladies du foie, de la moelle épinière.
4. Maladies de l'estomac et des intestins, des articulations (*goutte*), de la colonne vertébrale, de l'utérus.
5. Maladies du testicule, de l'ovaire, du larynx, du cerveau (*idiotie, apoplexie*).
6. Maladies des méninges, de la moelle épinière, du rein, du placenta, des extrémités.
7. Entérite folliculeuse, hernie étranglée, productions cornées.
8. Maladies du cerveau (*tumeurs des méninges, dure-mère, hémiplégie, atrophie, idiotie.*)
9. Maladies du testicule, des articulations.
10. Maladies de l'estomac (*ramollissement, cancers, ulcères.*)
11. Phlébite et abcès viscéraux; gangrène du Poumon. Polypes et tumeurs fibreuses de l'utérus.
12. Maladies du foie, de l'estomac.
13. Maladies de l'utérus.
14. Choléra-morbus.
15. Absence de cervelet, hernie par le trou ovalaire; maladies de la bouche, de l'œsophage, de l'estomac, du poumon, du thymus, du pancréas, apoplexie et hydrocéphale chez les enfants.
16. Maladies du placenta, de la moelle épinière, péricardite, phlébite du foie, déplacements de l'utérus, varices des veines.
17. Maladies du cerveau, de la vessie, de la prostate, des muscles (*rhumatisme*), du cœur, des intestins.
18. Maladies des reins, du cervelet, kystes pileux de l'ovaire, fœtus pétrifiés.
19. Acéphalocystes du foie, de la rate et du grand épiploon; maladies du foie et du péritoine, cancer mélanique de la main et du cœur, maladies du fœtus.
20. Maladies du cerveau, du cœur (*péricardite*), des os (*cancer*), de l'estomac (*cicatrices et perforation*).
21. Maladies des os (*cancer, exostose*) hernie du poumon, anévrisme du cœur. Maladies du cerveau (*apoplexie*), maladies des intestins.
22. Maladies du foie, maladies de la prostate, apoplexie du cœur, maladies de l'intestin grêle (*invagination*)
23. Maladies des os et des veines, tubercules cacéreux du foie, cancer de l'utérus.
24. Maladies de l'utérus (*gangrène, apoplexie*), cancer de la mamelle chez l'homme, productions cornées, hernie ombilicale.
25. Kyste de l'ovaire, maladies du cerveau, maladies du rectum, mal. des os. (*Luxation*), vice de conformation (*adhésions*).
26. Cancer des mamelles, maladie de la dure-mère, des os, déplacement de l'utérus, maladies de la prostate, des intestins.
27. Cancers de l'estomac, des mamelles, de l'utérus, maladies des veines (*phlébite*), maladies des artères (*gangrène spontanée*).
28. Maladies des artères (*anévrismes*), du cœur, maladies des os (*luxations du fémur*).
29. Maladies des os, cancer du cœur, maladies du foie, maladies du poumon (*pneumonie*).
30. Maladies de la vessie et de la prostate, des intestins (*entérite folliculeuse*), perforation du cœur, péricardite, tissu érectile accidentel des veines.
31. Érosions et ulcérations de l'estomac, cancer des mamelles, maladies du gros intestin, de la rate, hernies intestinales.
32. Maladie de la moelle épinière (*paraplégie*), maladies de la peau, maladies du poumon.
33. Maladies et cancer du rectum, maladies du cerveau (*apoplexie, céphalalgie*), tumeurs érectiles du crâne, vice de conformation du fœtus.
34. Maladies des articulations, maladies de l'estomac et des intestins, maladies des os (*Exostoses*), hernies de l'utérus.
35. Kystes acéphalocystes de la rate, maladies des nerfs, maladies de la protubérance annulaire, maladies du larynx, de la trachée et du corps thyroïde, maladies des veines (*phlébite*). maladies de la moëlle épinière (*kyste hydatique paraplégie*).
36. Maladies du cerveau (*apoplexie capillaire*), maladies du poumon (*mélanose, kyste acephalocystes*), maladies des reins (*calculs, kystes*), maladies de l'ovaire (*grossesse extra-utérine*).
37. Maladies du péritoine, maladies de l'utérus (*gangrène et abcès*); cancer gélatiforme de l'estomac et de l'épiploon, cancer et abcès enkystés du foie; apoplexie capillaire, tubercules dans nerfs du cerveau, hernie inguinale double.
38. Vices de conformation des mains; entérite folliculeuse, poche membraneuse; maladies de la moelle épinière, de l'œsophage et des intestins.
39. Rétrécissement de l'urètre et hypertrophie de la vessie, maladies de l'utérus, du cerveau de la moelle épinière de la parotide, du larynx des yeux; maladies du cœur.
40. Anévrisme, maladies du cœur, du foie, des intestins, vices de conformation, sirénie.
41. *Table générale alphabétique de l'ouvrage.*

COUTANCEAU. Révision des nouvelles doctrines chimico-physiologiques, suivie d'expériences relatives à la respiration; par M. Coutanceau, médecin et professeur à l'hôpital milit. d'instruct. du Val-de-Grâce. Paris, 1821, in-8, br. 5 fr.

DAVY. Éléments de philosophie chimique; trad. de l'angl., avec des additions, par Van-Mons, correspondant de l'Institut. Paris, 1826. 2 vol. in-8, fig. 18 f.

DEMEAUX. Recherches sur l'évolution du sac herniaire, suivies des Considérations chirurgicales sur les complications auxquelles il peut donner lieu, Paris, 1842, in-8, avec 8 planches 2 fr. 50 c.

DESAULT. Œuvres chirurgicales, ou Exposé de la doctrine et de la pratique de P.-J. Desault, chirurgien en chef de l'Hôtel-Dieu de Paris; par Xav. Bichat, troisième édition. Paris, 1830, 3 vol. in-8 avec 15 pl. 18 fr.

DESCHAMPS. Traité historique et dogmatique de la taille, par F.-J. Deschamps, chirurgien en chef de l'hôpital de la Charité, membre de l'Institut, etc., avec un supplément dans lequel l'histoire de la Taille est continuée, depuis la fin du siècle dernier jusqu'à ce jour, par L.-J. Bégin, chirurgien en chef de l'hôpital militaire du Val-de-Grâce. Paris, 1826, 4 vol. in-8, fig. 20 fr.
— On vend séparément le Supplément par M. Bégin. In-8. 3 fr.

DESCOT. Dissertation sur les affections locales des nerfs, enrichie de nombreuses observations, par P.-J. Descot, docteur-médecin. Travail fait sous la direction de M. Béclard, et orné d'un *fac-simile* de son écriture. 1 vol. in-8. 6 fr.

DESFONTAINES Flora atlantica, sive Historia plantarum, quæ Atlante, agro Tunetano et Algeriensi crescunt. Paris, an VII, 2 vol. in-4, accompagnés de 261 pl. dessinées par Redouté, et gravées avec le plus grand soin. 70 fr.

« M. Desfontaines resta plusieurs années en Barbarie, explora sur presque tous les points les deux royaumes de Tunis et d'Alger, et ne revint en France qu'avec cette riche moisson de plantes qu'il publia depuis sous le titre de *Flore Atlantique*.

Cet ouvrage, résultat de huit années d'études, et de l'examen de près de deux mille plantes, parmi lesquelles l'auteur compte jusqu'à trois cents espèces nouvelles, est demeurée comme une de ces bases fondamentales sur lesquelles a été bâti plus tard l'édifice, aujourd'hui si important de la géographie botanique. » (*Eloge de Desfontaines*, par M. Flourens.)

DESRHEIMS. Histoire naturelle et médicale des sangsues, contenant la description anatomique des organes de la sangsue officinale, avec des considérations physiologiques sur ses organes, des notions très étendues sur la conservation domestique de ce ver, sa reproduction, ses maladies, son application, etc.; par J.-L. Desrheims, pharmacien, etc. Paris, 1825, in-8, avec six pl. 3 fr. 50 c.

DESRUELLES. Traité pratique des maladies vénériennes, comprenant l'examen des Théories et des Méthodes de traitement qui ont été adoptées dans ces maladies, et principalement la Méthode thérapeutique employée à l'hôpital militaire d'instruction du Val-de-Grâce; par H.-M.-J. Desruelles, chirurgien-major à l'hôpital du Val-de-Grâce, chargé du service des Vénériens. Paris, 1836, in-8. 8 fr.

DESRUELLES. Traité théorique et pratique du croup, précédé de réflexions sur l'organisation des enfants; par H.-M.-J. Desruelles. Deuxième édition, entièrement refondue. Paris, 1824, 1 vol. in-8. 5 fr. 50 c.

DESRUELLES. Traité de la coqueluche; par H.-M.-J. Desruelles, *ouvrage couronné par la Société médico-pratique de Paris*. Paris, 1827, in-8. 5 fr. 50 c.

DÉTILLY. Formulaire éclectique, comprenant un choix de formules peu connues et recueillies dans les écoles étrangères, des paradigmes indiquant tous les calculs relatifs aux formules, avec des tables de comparaison *tirées du calcul décimal* des tables relatives aux doses des médicaments héroïques; tableaux des réactifs et des eaux minérales, un tableau des médications applicables à la méthode endermiques et un choix de formules latines. Paris, 1839. 1 beau vol in-18. 1 fr. 50 c.

DICTIONNAIRE DE MÉDECINE, DE CHIRURGIE ET D'HYGIÈNE VÉTÉRINAIRES; ouvrage utile aux vétérinaires, aux officiers de cavalerie, aux propriétaires, aux cultivateurs et à toutes les personnes chargées du soin et du gouvernement des animaux domestiques; par Hurtrel d'Arboval, membre de la Société royale et centrale d'Agriculture de Paris, et de plusieurs sociétés nationales et étrangères. *Deuxième édition entièrement refondue.* Paris, 1838-1839, 6 forts vol. in-8: 45 fr.

ATLAS du Dictionnaire de médecine, de chirurgie et d'hygiène vétérinaire. *Voyez* Leblanc.

Cet ouvrage est adopté comme classique pour les écoles vétérinaires de France, et la plupart des vétérinaires s'en servent dans la pratique comme d'un guide ou aide-mémoire. Parce que l'auteur a pris le soin, après examen et discussion, de réunir à ses propres observations, tous les faits de quelque importance dans le domaine de la science s'est enrichi, et qui sont disséminés dans les recueils périodiques ou dans les publications spéciales. Il n'a omis que ceux qui lui semblaient avoir besoin encore de la sanction du temps et de l'expérience. Dans cette nouvelle édition, l'auteur n'a pas cessé de revoir, de corriger ou de refondre ses premiers articles en profitant de tous les faits nouveaux: c'est donc avec une entière confiance qu'il présente cette *seconde édition comme un ouvrage presque entièrement neuf.*

DICTIONNAIRE DE MÉDECINE ET DE CHIRURGIE PRATIQUES, par MM.

Andral, professeur à la Faculté de Médecine, médecin de l'hôpital de la Charité.
Bégin, chirurgien en chef de l'hôpital militaire du Val-de-Grâce.
Blandin, chirurgien de l'Hôtel-Dieu.
Bouillaud, professeur de Clinique médicale à la Faculté de Médecine.
Bouvier, membre de l'Académie royale de médecine.
Cruveilhier, professeur d'Anatomie pathologique à la Faculté de Médecine.
Cullerier, chirurgien de l'hospice des Vénériens.
A. Devergie, agrégé à la Faculté de Médecine.
Deslandes, docteur en médecine.
Dugès, professeur à la Faculté de Médecine de Montpellier.
Dupuytren, chirurgien de l'Hôtel-Dieu de Paris, professeur à la Faculté.
Foville, médecin de l'hospice des Aliénés de Charenton.
Guibourt, prof. à l'École de pharmacie.
Jolly, memb. de l'Acad. royale de médec.
Lallemand, professeur à la Faculté de Médecine de Montpellier.
Londe, membre de l'Académie royale de Médecine.
Magendie, membre de l'Institut, médecin de l'Hôtel-Dieu.
Martin-Solon, médecin de l'hôpital Beaujon.
Ratier, docteur en médecine.
Rayer, membre de l'Institut, médecin de l'hôpital de la Charité.
Roche, membre de l'Académie royale de Médecine.
Sanson, professeur de Clinique chirurgicale à la Faculté de Médecine de Paris, chirurgien de l'hôpital de la Pitié.

Ouvrage complet. Paris, 1830-1836, 15 vol. in-8 de 600 à 700 pages chacun. Prix de chaque volume : 7 fr.

La réputation du *Dictionnaire de Médecine et de Chirurgie pratiques* est faite. A son début, cet ouvrage fut rangé parmi les livres classiques, et en même temps qu'il prit la première place dans la bibliothèque des étudiants, il devint le *vade mecum* du médecin et du chirurgien praticien. Maintenant que la publication de cet important ouvrage est terminée, nous pouvons rappeler qu'il doit son immense succès à la manière large et à l'esprit consciencieux que les auteurs n'ont cessé d'apporter dans sa rédaction. Placés pour la plupart à la tête de l'enseignement, des grands hôpitaux ou établissements importants, et au milieu de toutes les difficultés de la pratique, mieux que d'autres, ils pouvaient comprendre le besoin d'un *Dictionnaire de Médecine et de Chirurgie pratiques*, et mieux que d'autres aussi ils pouvaient accomplir avec succès une pareille entreprise.

DICTIONNAIRE DES TERMES DE MÉDECINE, voyez Nysten.

DICTIONNAIRE UNIVERSEL DE MATIÈRE MÉDICALE ET DE THÉRAPEUTIQUE GÉNÉRALE, contenant l'indication, la description et l'emploi de tous les médicaments connus dans les diverses parties du globe ; par F.-V. Mérat et A.-J. Delens, Membres de l'Académie royale de Médecine, *ouvrage complet.* Paris, 1829-1846, 7 forts volumes in-8.

SUPPLÉMENT ou TOME VIIe du Dictionnaire universel de matière médicale et de thérapeutique générale, Paris 1846, 1 vol. in-8 de 650 pages.

Nota. Ce volume, n'étant imprimé qu'à un petit nombre d'exemplaires, ne pourra être vendu séparément que pendant un an.

Pour donner une idée du cadre immense que les auteurs de ce Dictionnaire ont embrassé, fruit de vingt années de recherches, il nous suffit d'indiquer que, selon l'importance du sujet, l'histoire de chaque médicament comprend :

1° Noms humain, officinal, commercial, vulgaire, ancien et moderne dans les diverses langues ; définition. 2° Découverte historique ; gisement ou lieu natal ; extraction ou récolte ; état commercial ; espèces, variétés, sortes, qualités. 3° Description pharmacologique ; choix, préparation pharmaceutique ; altération, sophistication substitution. 4° Analyse chimique. 5° Action immédiate et médication chez l'homme et les animaux, dans l'état sain et dans l'état morbide ; effets thérapeutiques ; doses ; formes ; mode d'administration, adjuvants et correctifs ; indications et contre-indications ; inconvénients. 6° Opinions diverses des auteurs ; classification. 7° Combinaisons ; mélanges ; composés pharmaceutiques. 8° Bibliographie, article important qui manque dans les ouvrages analogues.

Cet ouvrage immense contient non seulement l'histoire complète de tous les médicaments des trois règnes, sans oublier les agents de la physique, tels que l'air, le calorique, l'électricité, etc., les produits chimiques, les *eaux minérales et artificielles*, décrites au nombre de 1800 (c'est à-dire le double au moins de ce qu'en contiennent les Traités spéciaux) ; mais il renferme de plus l'histoire des poisons, des miasmes, des virus, des venins, considérés particulièrement sous le point de vue du traitement spécifique des accidents qu'ils déterminent ; enfin celle des aliments envisagés sous le rapport de la diète et du régime dans les maladies ; des articles généraux,

relatifs aux classes des médicaments et des produits pharmaceutiques, aux familles naturelles et aux genres, animaux et végétaux; enfin certaines pratiques ou opérations chirurgicales, applicables au traitement des maladies internes, complètent l'ensemble des objets qui sont du domaine de la matière médicale et de la thérapeutique. Une vaste synonymie embrasse tous les noms scientifiques, officinaux, vulgaires, français et étrangers, celle même *de pays*, c'est-à-dire les noms médicamenteux particulièrement propres à telle ou telle contrée, afin que les voyageurs, cet ouvrage à la main, puissent rapporter à des noms certains les appellations les plus barbares.

Tous ces avantages réunis font, de ce Dictionnaire *polyglotte*, un ouvrage pratique à l'usage de toutes les nations, le seul jusqu'ici dont soit enrichie la littérature médicale.

DICTIONNAIRE DE L'INDUSTRIE MANUFACTURIÈRE, COMMERCIALE ET AGRICOLE; accompagné de 1183 figures intercalées dans le texte, *ouvrage complet*. Paris. 1833-1841. 10 forts volumes in-8. Prix de chaque : 8 fr.

Par MM.

Baudrimont, préparateur de Chimie au Collége de France.

Blanqui aîné, directeur de l'École spéciale du commerce, professeur d'Économie politique au Conservatoire des arts et métiers.

Colladon, professeur à l'École centrale des arts et manufactures.

Coriolis, professeur à l'École polytechnique.

D'Arcet, de l'Académie royale des sciences, directeur des essais des monnaies, du conseil-général des manufactures.

P. Desormeaux, auteur du Traité sur l'art du tourneur.

Despretz, professeur de physique, membre de l'Institut.

Ferry, professeur de mécanique à l'École centrale des arts et manufactures.

H. Gaultier de Claubry, répétiteur à l'École Polytechnique, membre du conseil d'administration de la Société d'encouragement.

Gourlier, architecte, secrétaire du conseil des bâtiments civils.

T. Olivier, professeur à l'École centrale des arts et manufactures.

Parent-Duchatelet, médecin, membre du conseil de salubrité.

Sainte-Preuve, professeur de physique au collége Saint-Louis.

Soulange Bodin, membre de la Société royale et centrale d'agriculture.

A. Trébuchet, avocat, chef du bureau des manufactures à la Préfecture de police.

En signalant ici les noms des principaux collaborateurs de cet ouvrage, l'éditeur s'empresse d'avertir que des articles originaux sur des points spéciaux, qui lui paraissaient nécessaires à la perfection de cette publication, lui ont été fournis par des savants qui en ont fait l'objet de leurs études. Des fabricants, des chefs d'atelier instruits, l'ont mis aussi à même de profiter des connaissances qu'ils ont acquises par la pratique.

Ouvrage complet, 10 forts volumes in-8, figures. 80 francs.

Cet ouvrage comprend l'*agriculture* qui produit, l'*industrie* qui confectionne, et le *commerce* qui procure des débouchés aux produits confectionnés.

Il traite non seulement des *arts* qui exigent les connaissances les plus étendues, mais aussi de ceux qui ne réclament que de la dextérité, une certaine intelligence, et que l'on nomme *métiers*; car les uns et les autres, tirés de différentes branches des sciences, peuvent recevoir, quoiqu'à des degrés différents, des améliorations qui les rendent plus profitables à la fois à la société et à ceux qui les pratiquent.

Aussi les auteurs ont pensé que leur but, celui de propager les saines doctrines industrielles, ne serait pas complétement atteint, si cet ouvrage était borné aux arts seuls; c'est pourquoi non-seulement ils parlent de leur liaison avec les sciences, telles que la *Mécanique*, la *Physique* et la *Chimie*, mais encore ils s'occupent des rapports qui existent entre ces arts, la *Législation* et les règles d'*Hygiène publique* et *particulière*; ils exposent l'influence de l'*Administration* sur les diverses branches de l'économie sociale; et c'est en réunissant dans un seul ouvrage ces nombreuses et intéressantes questions, qu'ils ont fait un livre utile et d'un intérêt général.

DICTIONNAIRE (Nouveau) DES TERMES DE MÉDECINE, Chirurgie, Pharmacie, Physique, Chimie, Histoire naturelle, Art vétérinaire, etc., où l'on trouve l'étymologie de tous les termes usités dans ces sciences, et l'histoire concise de chacune des matières qui y ont rapport; par MM. Béclard, Chomel, H. et J. Cloquet, et Orfila. Paris, 1833. 2 forts vol. in-8 de 1500 pag., imprimés sur 2 col. en petit-texte, augm. d'un Supplément, publié par les mêmes auteurs. 20 fr.

DICTIONNAIRE UNIVERSEL D'HISTOIRE NATURELLE, résumant et complétant tous les faits présentés par les encyclopédies, les anciens dictionnaires scientifiques, les œuvres complètes de Buffon, et les meilleurs traités spéciaux sur les diverses branches des sciences naturelles; — donnant la description des êtres et de divers phénomènes de la nature, l'étymologie et la définition des noms scientifiques, les principales applications des corps organiques et inorganiques, à l'agriculture, à la médecine, aux arts industriels, etc.; ouvrage utile aux médecins, aux pharmaciens,

aux agriculteurs, aux industriels et généralement à tous les hommes désireux de s'initier aux merveilles de la nature; par MM. Arago, Baudement, Becquerel, Bibron, Blanchard, Boitard, De Brébisson, Ad. Brongniart, C. Broussais, Brullé, Chevrolat, Cordier, Decaisne, Delafosse, Deshayes, Desmarest, J. Desnoyers, Alcide et Charles D'Orbigny, Doyère, Dujardin, Dumas, Duponchel, Duvernoy, Milne-Edwards, Elie de Beaumont, Flourens, Gerbe, Gervais, Is. Geoffroy Saint-Hilaire, Al. de Humboldt, De Jussieu, De Lafresnaye, Laurillard, Lemaire, Léveillé, Lucas, Martin Saint-Ange, Montagne, Pelouze, Peltier, C. Prévost, De Quatrefages, A Richard, Rivière, Roulin, Spach, Valenciennes, etc., etc.; dirigé par M. D'Orbigny, et enrichi d'un magnifique atlas de planches gravées sur acier représentant plus de 1200 sujets, coloriées avec le plus grand luxe.

Conditions de la souscription. — Le Dictionnaire universel d'histoire naturelle formera dix gros tomes, divisés chacun en deux volumes grand in-8°, à doubles colonnes, caractères neufs, tirés sur papier vélin satiné. Chaque volume, contenant la matière de quatre volumes ordinaires, est composé de six livraisons. De belles planches, gravées sur acier par les plus habiles artistes de Paris, et représentant un grand nombre de sujets, sont destinées surtout à faciliter l'intelligence des articles généraux. Ces planches, dessinées par nos meilleurs peintres d'Histoire naturelle, et coloriées par les artistes les plus distingués, formeront le plus magnifique Atlas d'Histoire naturelle publié jusqu'à ce jour. Les 14 premiers volumes (7 tomes) sont en vente; ils se distribuent soit brochés, soit par livraisons détachées, contenant chacune la matière de 500 pages ordinaires.

Prix de la livraison, paraissant tous les 20 jours et composée de 4 feuilles de texte et de 2 planches. — Texte sans planches, 1 fr. — Texte avec figures noires in-8, 1 fr. 50. — Texte avec figures coloriées in-8, 2 fr. 75. — Texte avec figures coloriées in-4, 3 fr. 50. D'après ce qui précède, on voit que chaque volume ou demi-tome coûte, savoir : Texte seul comprenant 6 séries, 6 fr. — Texte accompagné de 12 planches noires in 8, 9 fr. — Texte accompagné de 12 planches coloriées in-8, 16 fr. 50.

DONNÉ. Cours de microscopie complémentaire des études médicales : Anatomie microscopique et physiologie des fluides de l'économie; par le docteur A. Donné, inspecteur-général des Écoles de médecine, conseiller de l'université, ancien chef de clinique de la Faculté de médecine de Paris, professeur de microscopie. Paris, 1844. in-8 de 550 pages. 7 fr. 50 c.

Cet ouvrage est divisé en seize chapitres : I. Du sang. — II. Des globules du sang. — III. Des globules blancs et des globulins du sang, — IV. Circulation du sang; Altérations pathologiques des globules sanguins. — V. Du mucus et de ses différentes espèces, mucus nasal bronchique, du tube digestif, mucus uréthral, prostatique, des vésicules séminales, utérin, vaginal, buccal, vésical, etc. — VI. Du pus, globules purulents, du pus dans le sang, du pus de la blennorrhagie, des chancres et des bubons, des cils vibratils. — VII. Fluides secrétés proprement dits, sueur, salive, bile, urine. — VIII et IX. Sédimens inorganiques et sédiments organisés des urines. — X. Sperme, action de l'eau, des acides, des alcalis, de l'iode, et de quelques fluides de l'économie sur les animacules spermatiques; applications à la médecine légale. — XI. Des pertes séminales involontaires, de leurs variétés; des pertes blanches, leurs causes; traitement. — XII, XIII, XIV. Du lait, sa réaction chimique et ses caractères microscopiques; des différentes espèces de lait; ses éléments, moyens d'apprécier sa richesse; formation du lait, rapport entre la sécrétion du colostrum et la sécrétion lactée après l'accouchement; des qualités du lait et de ses altérations chez les nourrices; état muqueux. — Altérations pathologiques du lait, altération par le pus, lait purulent chez les animaux. — Cocote; lait mélangé de sang; lait des femmes syphilitiques; lait des nourrices réglées. — XV. Richesse et pauvreté du lait, influence de la nourriture et des différentes espèces d'aliments sur le lait; moyens de conservation du lait; formation du beurre. — XVI. Chyle, lymphe, synovie, vaccin, eau de l'amnios, matières fécales, œil.

DONNÉ. Atlas du Cours de microscopie exécuté d'après nature, au microscope-daguerréotype, par le docteur A. Donné et L. Foucault. Paris, 1846. Atlas de 20 pl. in-folio, contenant 80 figures gravées avec le plus grand soin. Ce bel ouvrage est publié en 4 livraisons, chacune de 5 planches, avec un texte descriptif. *Trois livraisons* sont en vente; prix de chaque, 7 fr. 50 c.

C'est pour la première fois que les auteurs, ne voulant se fier ni à leur propre main, ni à celle d'un dessinateur, ont eu la pensée d'appliquer la merveilleuse découverte du daguerréotype à la représentation des sujets scientifiques : c'est un avantage qui sera apprécié des observateurs, que celui d'avoir pu reproduire les objets tels qu'ils se trouvent disséminés dans le champ microscopique, au lieu de se borner au choix de quelques échantillons, comme on le fait généralement, car dans cet ouvrage tout est reproduit avec une fidélité rigoureuse inconnue jusqu'ici, au moyen des procédés phytographiques.

DONNÉ. Conseils aux mères sur l'allaitement et sur la manière d'élever les enfants nouveau-nés, par M. le docteur A. Donné, *Deuxième édition*, corrigée et augmentée. Paris, 1846, grand in-18. 3 fr.

DUBLED. Exposition de la nouvelle doctrine sur la maladie vénérienne; par A. Dubled, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris, ancien interne de l'hospice des Vénériens. Paris, 1829, in-8. 2 fr. 50 c.

DUBOIS ET BURDIN. HISTOIRE ACADÉMIQUE DU MAGNÉTISME ANIMAL, accompagnée de notes et de remarques critiques sur toutes les observations et expériences faites jusqu'à ce jour, par G. BURDIN et F. DUBOIS (d'Amiens), membres de l'Académie royale de médecine. Paris, 1841. In-8 de 700 pages. 8 fr.

DUBOIS. HISTOIRE PHILOSOPHIQUE DE L'HYPOCONDRIE ET DE L'HYSTÉRIE, par F. DUBOIS (d'Amiens), membre de l'Académie royale de Médecine. Paris, 1837, in-8. 7 fr. 50 c.

DUBOIS. PRÉLEÇONS DE PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE, *première partie*. Observations et Expériences sur l'hypérémie capillaire, par M. DUBOIS (d'Amiens). Paris, 1841, in-8 avec 3 planches. 6 fr.

DUFOUR. RECHERCHES ANATOMIQUES ET PHYSIOLOGIQUES SUR LES HÉMIPTÈRES, accompagnées de considérations relatives à l'Histoire naturelle et à la classification de ces insectes; par Léon DUFOUR, D. M. P., membre correspondant de l'Institut. Paris, 1833, in-4, avec 19 planches gravées. 25 fr.

DUGÈS. ESSAI PHYSIOLOGICO-PATHOLOGIQUE SUR LA NATURE DE LA FIÈVRE, DE L'INFLAMMATION ET LES PRINCIPALES NÉVROSES, appuyé d'observations pratiques; suivi de l'histoire des maladies observées à l'hôpital des Enfants malades; Mémoire couronné par la Faculté de Médecine de Paris; par Ant. DUGÈS, professeur de la Faculté de Médecine de Montpellier. Paris, 1823, 2 vol. in-8. 13 fr

DUGÈS. DE L'INFLUENCE DES SCIENCES MÉDICALES et accessoires sur les progrès de la chirurgie moderne; par Ant. DUGÈS. Paris, 1827, in-8. 2 fr. 50 c.

Dans ce travail, M. Dugès a voulu faire sentir la liaison intime qui existe entre les diverses branches de l'art de guérir, la mutuelle dépendance de chacune de ces branches, et la nécessité de les étudier toutes.

DUGÈS. MÉMOIRE SUR UN NOUVEAU FORCEPS à cuillères tournantes, et sur son emploi, par A. DUGÈS. Paris, 1833, in-8, fig. 1 fr. 50 c.

DUGÈS. SUNT-NE INTER ASCITEM et peritonitidem chronicam certa discrimina quibus diagnosci queant; auct. Ant. DUGÈS, Parisiis, 1824, in-4. 2 fr. 50 c.

DUGÈS. MÉMOIRE SUR LA CONFORMITÉ ORGANIQUE DANS L'ÉCHELLE ANIMALE; par Ant. DUGÈS, Paris, 1832, in-4, avec six planches. 6 fr.

DUGÈS. RECHERCHES SUR L'OSTÉOLOGIE et la Myologie des Batraciens à leurs différents âges; par A. DUGÈS. Ouvrage couronné par l'Institut de France. Paris, 1834, in-4 avec 20 planches gravées. 16 fr.

DUGÈS. TRAITÉ DE PHYSIOLOGIE COMPARÉE de l'homme et des animaux; par A. DUGÈS. Montpellier, 1838, 3 vol. in-8, figures. 24 fr.

DUPUYTREN. MÉMOIRE SUR UNE MANIÈRE NOUVELLE DE PRATIQUER L'OPÉRATION DE LA PIERRE; par le baron G. DUPUYTREN, terminé et publié par M. L.-J. SANSON, chirurgien de l'Hôtel-Dieu, et L.-J. BÉGIN, chirurgien en chef de l'hôpital militaire du Val-de-Grâce. Paris, 1836. 1 vol. grand in-fol. accompagné de 10 belles planches lithographiées par Jacob, et représentant l'anatomie chirurgicale des diverses régions intéressées dans cette opération. 20 fr.

« Je lègue à MM. Sanson aîné et Bégin le soin de terminer et de publier un ouvrage déjà en partie imprimé sur la taille de Celse, et d'y ajouter la description d'un moyen nouveau d'arrêter les hémorrhagies. » *Testament de Dupuytren.*

DURAND. NOUVELLE THÉORIE DE L'ACTION NERVEUSE, et des Principaux phénomènes de la vie, par le docteur F.-A. DURAND, médecin-adjoint de l'Hôpital militaire de Lyon. Paris, 1843-1845, in-8 de 296 pages, avec deux suppléments. 7 fr. 50 c.

DURAND-FARDEL. TRAITÉ DU RAMOLLISSEMENT DU CERVEAU, *ouvrage couronné par l'Académie royale de Médecine*. Paris, 1843, in-8 de 530 pages. 7 fr.

DUTROCHET. MÉMOIRES POUR SERVIR à l'histoire anatomique et physiologique des Végétaux et des Animaux; par H. DUTROCHET, membre de l'Institut. *Avec cette épigraphe :* « Je considère comme non avenu tout ce que j'ai publié précédemment sur ces matières et qui ne se trouve point reproduit dans cette collection. » Paris, 1837, 2 forts vol. in-8, avec atlas de 30 planches gravées. 24 fr.

Dans cet ouvrage M. Dutrochet a réuni et coordonné l'ensemble de tous ses travaux : il contient non seulement les mémoires publiés à diverses époques, revus, corrigés et appuyés de nouvelles expériences, mais encore un grand nombre de travaux inédits.

ESQUIROL. DES MALADIES MENTALES, considérées sous les rapports médical, hygiénique et médico-légal, par E. ESQUIROL, médecin en chef de la Maison des aliénés de Charenton, membre de l'Académie royale de Médecine, etc. Paris, 1838, 2 forts vol. in-8, avec un atlas de 27 planches gravées. 20 fr.

« L'ouvrage que j'offre au public est le résultat de quarante ans d'études et d'observations. J'ai observé les symptômes de la Folie et j'ai essayé les meilleures méthodes de traitement; j'ai étudié les mœurs, les habitudes et les besoins des aliénés, au milieu desquels j'ai passé ma vie : m'attachant aux faits, je les ai rapprochés par leurs affinités, je les raconte tels que je les ai vus. J'ai rarement cherché à les expliquer, et je me suis arrêté devant les systèmes qui m'ont toujours paru plus séduisants par leur éclat qu'utiles par leur application. »

Extrait de la préface de l'auteur.

ENCYCLOPÉDIE ANATOMIQUE, comprenant l'Anatomie descriptive, l'Anatomie générale, l'Anatomie pathologique, l'histoire du Développement et celle des Races humaines, par G.-T. Bischoff, J. Henle, E. Huschke, S.-T. Sœmmerring, F. G. Theile, G. Valentin, J. Vogel, R. Wagner, G. et E. Weber, traduit de l'allemand, Par A.-J.-L. Jourdan, membre de l'Académie royale de médecine, Paris, 1843-1846, 10 forts volumes in-8, prix de chaque volume (en souscrivant pour tout l'ouvrage). 7 fr. 50 c.

— Prix des 2 atlas in-4. 7 fr. 50 c.

On peut se procurer chaque Traité séparément, savoir :

1° Ostéologie et syndesmologie, par *S.-T. Sœmmerring*.— Mécanique des organes de la locomotion chez l'homme, par *G.* et *E. Weber*. In-8, avec Atlas in-4 de 17 pl. 12 fr.

2° Traité de Myologie et d'angéiologie; par *F.-G. Theile*. 1 vol. in-8; 7 fr. 50 c.

3° Traité de Névrologie, par *G. Valentin*. 1 vol. in-8, avec figures; 8 fr.

4° Traité d'Anatomie générale, ou Histoire des tissus et de la composition chimique du corps humain; par *Henle*. 2 vol. in-8, avec 5 planches gravées; 15 fr.

5° Traité du développement de l'homme et des Mammifères; suivi d'une *Histoire du développement de l'œuf du lapin*, par le docteur T. L. G. *Bischoff*. 1 vol. in-8, avec Atlas in-4 de 16 planches. 15 fr.

6° Traité de Splanchnologie et des organes des sens; par et *E. Huschke*. Paris, 1845, in-8 de 850 pages, avec 5 planches gravées. 8 fr. 50 c.

8° Anatomie pathologique; par *J. Vogel*; Paris, 1846, 1 vol. in-8;

Il reste à paraître :

7° Biographie de Sœmmerring, et Histoire de l'anatomie et de la physiologie depuis Haller; par *R. Wagner*, 1 vol. in-8;

9° Anatomie des races humaines et des nations, avec l'anatomie des téguments extérieurs; par *R. Wagner*; 1 vol. in-8.

Cette *Encyclopédie Anatomique*, réunie aux *Traités de physiologie* de Burdach et de J. Muller, forme un ensemble complet des deux sciences sur lesquelles repose l'édifice entier de la médecine.

FIÉVÉE. Mémoires de médecine pratique, comprenant : 1° De la fièvre typhoïde et de son traitement. 2° De la saignée chez les vieillards comme condition de santé. 3° Considérations étiologiques et thérapeutiques sur les maladies de l'utérus. 4° De la goutte et de son traitement spécifique par les préparations de colchique. Par le docteur Fiévée (de Jeumont), membre de l'Académie royale de médecine de Belgique. Paris, 1845, in-8. 2 fr. 50 c.

FLOURENS. Recherches expérimentales sur les fonctions et les propriétés du système nerveux, par P. Flourens, professeur au Muséum d'histoire naturelle, secrétaire perpétuel de l'Académie royale des sciences de l'Institut, etc. *Deuxième édition augmentée*. Paris, 1842, in-8. 7 fr. 50 c.

FLOURENS. Mémoires d'anatomie et de physiologie comparées, contenant des Recherches sur 1° les lois de la symétrie dans le règne animal; 2° le mécanisme de la rumination; 3° le mécanisme de la respiration des poissons; 4° les rapports des extrémités antérieures et postérieures dans l'homme, les quadrupèdes et les oiseaux; par P. Flourens. Paris, 1844; grand in-4, avec 8 planches gravées et coloriées. 18 fr.

FODÉRA. Histoire de quelques doctrines médicales comparées a celle du docteur Broussais; suivie de considérations sur les études médicales considérées comme science et comme art, et d'un Mémoire sur la thérapeutique; par M. Fodéra, correspondant de l'Institut de France, docteur en médecine et en philosophie de l'Université de Catane, etc. Paris, 1821, in-8. 3 fr. 50 c.

FODÉRA. Recherches expérimentales sur l'absorption et l'exhalation, Mémoire couronné par l'Institut de France. Paris, 1824, in-8, planche coloriée. 2 fr. 50 c.

FODÉRA. Discours sur la Biologie, ou Science de la vie, suivi d'un Tableau des connaissances naturelles, d'après leur nature et leur filiation, in-8. 2 fr. 50 c.

FORGET. Traité de l'entérite folliculeuse (fièvre typhoïde), par C.-P. Forget, professeur de clinique médicale à la Faculté de Strasbourg, président des jurys médicaux, membre de l'Académie royale de médecine. Paris, 1841, in-8 de 850 pages. 9 fr.

FOURNET. Recherches cliniques sur l'auscultation des organes respiratoires et sur la première période de la phthisie pulmonaire, faites dans le service de

M. le professeur Andral, par M. le docteur J. Fourrest, chef de clinique de la Faculté de médecine de Paris, etc. Paris, 1839, 2 vol. in-8. 7 fr.

FRANK. Traité de médecine pratique de P.-J. Frank, traduit du latin, par J.-M.-C. Goudareau, docteur en médecine, *deuxième édition revue augmenté* des Observations et Réflexions pratiques contenues dans l'Interpretationes clinicæ, accompagné d'une *Introduction* par M. le docteur Double, membre de l'Institut, de l'Académie Royale de Médecine, etc. Paris, 1842. 2 forts volumes grand in-8 à deux colonnes. 24 fr.

Le Traité de médecine pratique de J.-P. Frank, résultat de cinquante années d'observations, et d'enseignement public dans les chaires de clinique des Universités de Pavie, Vienne et Wilna, a été composé, pour ainsi dire, au lit du malade. Dès son apparition, il a pris rang parmi les livres qui doivent composer la bibliothèque du médecin praticien, à côté des œuvres de Sydenham, de Baillou, de Van-Swiéten, de Stoll, de De Haen, de Cullen, de Borsieri, etc. L'auteur, libre de toute influence doctrinale, décrit les maladies telles qu'il les a vues : appréciant les diverses méthodes de traitement, il insiste sur celles qui lui ont paru les meilleures, celles dont il a obtenu le plus de succès, et n'admet qu'avec réserve les moyens qui n'ont pas reçu la sanction répétée de l'expérience. Son travail s'adresse donc à ceux qui, faisant abstraction des systèmes, ne recherchent dans la médecine que ce qu'elle renferme de vrai, d'utile, de positif, et n'attache d'importance qu'au but qu'elle se propose, la guérison des maladies.

Pour donner une juste idée du *Traité de Médecine pratique* de J.-P. Frank, par une comparaison facile à saisir des lecteurs français, nous dirons qu'il est en médecine ce qu'est, en chirurgie, le *Traité des maladies chirurgicales* de notre Boyer : c'est le résumé de la pratique d'un médecin consommé; c'est le *Compendium du médecin praticien;* c'est un traité général composé de plusieurs chapitres formant autant de traités spéciaux où l'auteur expose avec simplicité, sans théorie, sans trop d'érudition, ce qu'une longue expérience lui a appris sur les causes, les symptômes, la marche et le traitement de chaque maladie.

Cette deuxième édition a reçu des améliorations et des additions de plusieurs ordres :

1° Le texte a été revu et corrigé. Les annotations ajoutées par le traducteur à la classe des fièvres ont été intercalées dans le texte entre deux crochets, et les notes signées G.

2° Une addition considérable, à laquelle des praticiens attacheront de l'importance, est la traduction des *Interpretationes clinicæ*, ouvrage que Frank avait publié comme complément de son *Epitome*, et auquel il renvoie dans un grand nombre de passages. Les observations qui composent ce recueil estimé ont été insérées à la suite des chapitres auxquels elles se rapportent. C'est ici qu'on les trouve pour la première fois traduites en français et réunies au Traité, auquel elles servent d'éclaircissement.

3° Dans cette édition, la classe des Névroses ne se compose pas seulement, comme dans la première, du travail de M. Goudareau; nous avons pensé qu'on nous saurait gré de donner la rédaction même de J.-P. Frank, traduite d'abord sur la partie qu'il avait commencé à écrire, et qu'a publiée son fils, Joseph Frank, ensuite sur ses leçons orales publiées par J. Eyerel.

4° Une introduction par M. le docteur Double.

5° Une notice historique sur J.-P. Frank et sur M. Goudareau.

6° Afin de rendre le *Traité de Médecine pratique* plus facile à consulter, d'un usage plus commode, nous avons placé les formules au bas de chaque page où elles sont citées, au lieu de les réunir à la fin de chaque volume.

FREGIER. Des classes dangereuses de la population dans les grandes villes, et des moyens de les rendre meilleures; ouvrage récompensé en 1838 par l'Institut de France (Académie des sciences morales et politiques); par A. Frégier, chef de bureau à la préfecture de la Seine. Paris, 1840, 2 beaux vol. in-8. 14 fr.

L'ouvrage que nous annonçons touche aux intérêts les plus graves de la société ; il se rattache tout à la fois à la physiologie, à l'hygiène et à l'économie sociale ; car, à côté de la population riche, à côté des classes laborieuses et des classes pauvres, les grandes villes renferment forcément *des classes dangereuses*. L'oisiveté, le jeu, le vagabondage, la prostitution, la misère, grossissent sans cesse le nombre de ceux que la police surveille et que la justice atteint. Ils habitent des quartiers particuliers, ils ont un langage, des habitudes, des désordres, une vie qui leur est propre.

L'administrateur y trouvera non seulement des documents et des traits de mœurs peu connus jusqu'ici sur les classes dangereuses et misérables qui foisonnent dans la ville de Paris, et qui existent également dans les autres capitales du monde civilisé ; mais encore des détails sur la classe vicieuse lettrée, détails curieux à cause du rôle que l'intelligence joue dans la dépravation des individus qui composent cette classe. Il pourra juger des préventions et des moyens répressifs employés par l'autorité publique pour garantir l'ordre intérieur de cette grande cité, ainsi que la sûreté de ses habitants et de leurs propriétés.

Le moraliste et le philosophe y pourront étudier le vice dans ses principales variétés, en approfondir les causes et y suivre pas à pas le progrès de ses développements.

FURNARI. Traité pratique des maladies des yeux, contenant : 1° l'Histoire de l'ophthalmologie ; 2° l'Exposition et le traitement raisonné de toutes maladies de l'œil et de ses annexes ; 3° l'indication des moyens hygiéniques pour préserver l'œil de l'action nuisible des agents physiques et chimiques mis en usage dans les diverses professions ; les nouveaux procédés et les instruments pour la guérison du strabisme ; des instructions pour l'emploi des lunettes et l'application de l'œil artificiel ; suivi de conseils hygiéniques et thérapeutiques sur les maladies des yeux, qui affectent particulièrement les hommes d'état, les gens de lettres et tous ceux qui s'occupent de travaux de cabinet et de bureau. Paris, 1841, in-8 avec pl. 6 fr.

FURNARI. Voyage médical dans l'Afrique septentrionale, ou de l'ophthalmologie considérée dans ses rapports avec les différentes races ; Paris, 1845, 1 vol. in-8. 5 fr.

GALL. Sur les fonctions du cerveau et sur celles de chacune de ses parties, avec des observations sur la possibilité de reconnaître les instincts, les penchants, les talents, ou les dispositions morales et intellectuelles des hommes et des animaux, par la configuration de leur cerveau et de leur tête ; par le docteur F.-J. Gall. Paris, 1825, 6 forts vol. in-8, br. 42 fr.

GALTIER. Traité de pharmacologie et de l'art de formuler, par C.-P. Galtier, docteur en médecine de la Faculté de Paris, professeur de pharmacologie, de matière médicale et de toxicologie, etc. Paris, 1841. In-8. 4 fr. 50 c.

GALTIER. Traité de matière médicale et des indications thérapeutiques des médicaments, par C.-P. Galtier. Paris, 1841. 2 forts vol in-8. 13 fr.

GALTIER. Traité de toxicologie médico-légale et de la falsification des aliments. Première partie : Poisons inorganiques ou minéraux. Paris, 1845, in-8 de 700 pages. 7 fr. 50 c.

GASTÉ. Abrégé de l'histoire de la médecine, considérée comme science et comme art dans ses progrès et son exercice, depuis son origine jusqu'au xixe siècle ; par L.-J. Gasté, D. M. P., médecin en chef de l'hôpital de Metz, membre correspondant de l'Académie royale de Médecine. Paris, 1835, in-8. 7 fr.

GAULTIER DE CLAUBRY. De l'identité du typhus et de la fièvre typhoïde, par le docteur Gaultier de Claubry, membre de l'Académie royale de médecine, Paris, 1844, in-8 de 500 pages. 6 fr.

Indication des chapitres de cette ouvrage :

1° Synonymie et symptomatologie comparée du typhus et de la fièvre typhoïde — 2° Epidémies de typhus et de fièvres typhoïde observées en France, en Allemagne, en Espagne, etc. — 3° Intensité respective des deux maladies. — 4° Formes diverses des deux affections. — 5° Des symptômes particuliers du typhus et de la fièvre typhoïde. 6° Anatomie pathologique du typhus et de la fièvre typhoïde. Comparaison des résultats des nécropsies dans les deux affections. — 7° Influence du sexe et de l'âge sur la production de ces maladies. — 8° De la mortalité comparative des deux maladies. — 9° De la non-récidive du typhus et de la fièvre typhoïde. — 10° Des causes, et en particulier, de la contagion du typhus et de la fièvre typhoïde. 11° Traitement curatif et prophylactique du typhus et de la fièvre typhoïde.

GEOFFROY-SAINT-HILAIRE. Histoire générale et particulière des Anomalies de l'organisation chez l'homme et les animaux, ouvrage comprenant des recherches sur les caractères, la classification, l'influence physiologique et pathologique, les rapports généraux, les lois et causes des Monstruosités, des variétés et vices de conformation ou *Traité de tératologie* ; par Isid. Geoffroy-Saint-Hilaire, D. M. P., membre de l'Institut. Paris, 1832-1836, 3 forts vol. in-8 et atlas de 20 pl. 27 fr. — Séparément les tomes 2 et 3. 16 fr.

GEORGET. De la physiologie du système nerveux, et spécialement du cerveau, Recherches sur les maladies nerveuses en général, et en particulier sur le siége, la nature et le traitement de l'hystérie, de l'hypocondrie, de l'épilepsie et de l'asthme convulsif ; par E. Georget, D. M. P., membre de l'Académie royale de Médecine. Paris, 1821, 2 vol. in-8. 12 fr.

GEORGET. Discussion médico-légale sur la folie ou Aliénation mentale, suivie de l'Examen du procès criminel d'Henriette Cornier, et de plusieurs autres procès dans lesquels cette maladie a été alléguée comme moyen de défense ; par E. Georget, D. M. P. Paris, 1826, in-8. 3 fr. 50 c.

GERANDO. De l'éducation des sourds-muets de naissance ; par de Gérando, membre de l'Institut, administrateur et président de l'Institution royale des Sourds-Muets. Paris, 1827, 2 forts vol. in-8. 16 fr.

GIRARD. Considérations physiologiques et pathologiques sur les affections nerveuses, dites hystériques, par H. Girard (de Lyon), D. M. P., médecin en chef, directeur de l'hospice des aliénés d'Auxerre, etc., Paris, 1841, in-8. 2 fr.

GODDE. MANUEL PRATIQUE DES MALADIES VÉNÉRIENNES des hommes, des femmes et des enfants, suivi d'une pharmacopée syphilitique, par M. GODDE DE LIANCOURT, D. M., membre de plusieurs sociétés savantes, Paris, 1834, in-18. 3 fr.

GORY ET PERCHERON. MONOGRAPHIE DES CÉTOINES ET GENRES VOISINS, formant, dans les familles de Latreille, la division des scarabées mélilophiles; par H. GORY et A. PERCHERON, membres de la Société entomologique de Paris. Paris, 1832—1836. Ce bel ouvrage est complet, il a été publié en 15 livraisons formant un fort volume in-8, imprimées sur papier grand-raisin, accompagné de 77 planches coloriées avec le plus grand soin. 60 fr.

GOUPIL. EXPOSITION DES PRINCIPES DE LA NOUVELLE DOCTRINE MÉDICALE, avec un Précis des Thèses soutenues sur ses différentes parties; par J.-M.-A. GOUPIL, professeur à la Fac. de Médec. de Strasbourg. Paris, 1824, in-8, de 650 pages. 8 fr.

GRAHAM. TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE, par TH. GRAHAM, professeur de chimie à l'Université de Londres, traduit de l'anglais, par E. MATHIEU-PLESSY, préparateur de chimie. Paris, 1843, in-8, figures. 7 fr.

GRISOLLE. TRAITÉ PRATIQUE DE LA PNEUMONIE aux différents âges et dans ses rapports avec les autres maladies aiguës et chroniques, par A. GRISOLLE, médecin du bureau central des hôpitaux, membre de la Société médicale d'observation. Paris, 1841, in-8 de 750 pages. 8 fr.

Ouvrage qui a obtenu à l'Académie royale de médecine le prix Itard de 3,000 fr., comme l'un des plus utiles à la pratique.

GUILLOT. EXPOSITION ANATOMIQUE DE L'ORGANISATION DU CENTRE NERVEUX dans les quatre classes d'animaux vertébrés, par le docteur Nat. GUILLOT, médecin de l'hospice de la Salpêtrière, professeur-agrégé à la faculté de médecine de Paris. (Ouvrage couronné par l'Académie Royale des Sciences de Bruxelles.) Paris, 1844, in-4 de 370 pages avec 18 planches, contenant 224 figures. 16 fr.

Les recherches exposées dans cet ouvrage diffèrent de celles qui ont été entreprises jusqu'ici à l'occasion du système nerveux des animaux et de l'homme. On s'est généralement occupé de l'examen de la substance nerveuse blanche, sans négliger cette étude, l'auteur a fixé son attention sur la substance nerveuse grise, et sur les masses organiques qu'elle forme. Il a cherché à faire connaître non seulement les changements multiples de ces masses organiques mais encore les rapports variables de ces organes avec une portion intéressante du centre nerveux à laquelle il a donné le nom de lamelle intermédiaire. Il résulte de ces rapports des modifications imprimant à l'organisation de chaque famille des animaux un caractère particulier.

On trouvera de plus dans cet ouvrage des études microscopiques sur la substance nerveuse de nombreux détails anatomiques relatifs à l'origine des nerfs, à la structure de la moëlle épinière et de sa protubérance annulaire ainsi qu'aux vaisseaux sanguins distribués dans les diverses régions de l'encéphale.

GUNTHER. NOUVEAU MANUEL DE MÉDECINE VÉTÉRINAIRE HOMŒOPATHIQUE, ou Traitement homœopathique des maladies du cheval, du bœuf, de la brebis, du porc, de la chèvre et du chien, à l'usage des vétérinaires, des propriétaires ruraux, des fermiers, des officiers de cavalerie et de toutes les personnes chargées du soin des animaux domestiques, par F.-A. GUNTHER. Traduit de l'allemand sur la troisième édition, par P.-J. MARTIN, médecin vétérinaire, ancien élève des écoles vétérinaires, Paris, 1846, in-8. 6 fr.

HAAS. MÉMORIAL DU MÉDECIN HOMŒOPATHISTE, ou Répertoire alphabétique de traitements et d'expériences homœopathiques pour servir de guide dans l'application de l'homœopathie au lit du malade; par le docteur J.-L. HAAS; traduit de l'allemand, par A.-J.-L. JOURDAN. Paris, 1834, 1 vol. in-24. 3 fr.

Cet ouvrage a pour but de mettre en évidence tout ce que l'homœopathie a produit jusqu'à ce jour; il servira à diriger l'attention vers tel ou tel d'entre tous les nombreux moyens dont cette méthode dispose; il servira de guide à l'homœopathiste au début de sa carrière, et à lui faire connaître, sous le point de vue pratique, l'efficacité des substances sur lesquelles son choix doit se fixer.

HAHNEMANN. EXPOSITION DE LA DOCTRINE MÉDICALE HOMŒOPATHIQUE, ou Organon de l'art de guérir; par S. HAHNEMANN; suivie d'Opuscules de l'auteur, comprenant: 1° Des formules en médecine; 2° Les effets du café; 3° La médecine de l'expérience; 4° Esculape dans la balance; 5° Urgence d'une réforme en médecine; 6° Valeur des systèmes en médecine; 7° Conseils à un aspirant au doctorat; 8° Trois méthodes accréditées de traiter les maladies; 9° L'allopathie; 10° Les obstacles à la certitude et à la simplicité de la médecine pratique sont-ils insurmontables; 11° La belladone, préservatif de la scarlatine; traduit de l'allemand sur la dernière édition, par le docteur A.-J.-L. JOURDAN, membre de l'Académie royale de médecine. *Troisième édition*, augmentée et précédée d'une notice sur la vie, les

travaux et la doctrine de l'auteur; par le docteur Léon Simon. Accompagnée du portrait de Hahnemann, gravé sur acier. Paris, 1845, in-8. 8 fr.

HAHNEMANN. Doctrine et traitement homœopathique des maladies chroniques; par le docteur S. Hahnemann; traduit de l'allemand sur la dernière édition, par A.-J.-L. Jourdan, membre de l'Acad. roy. de Médecine. *Deuxième édition* entièrement refondue et considérablement augmentée. Paris, 1846, 3 vol. in-8. 23 fr.

Cette seconde édition est en réalité un ouvrage nouveau. Non seulement l'auteur a refondu l'histoire de chacun des *vingt-deux* médicaments dont se composait la première, et a presque doublé pour chacun d'eux le nombre des symptômes, mais encore il a ajouté *vingt-cinq* substances nouvelles, de sorte que le nombre total des médicaments antipsoriques se trouve porté aujourd'hui à *quarante-sept*.

HAHNEMANN. Traité de matière médicale pure, ou de l'Action homœopathique des médicaments; par S. Hahnemann, avec des Tables proportionnelles de l'influence que diverses circonstances exercent sur cette action; par C. Bœnninghausen; traduit de l'allemand par A.-J.-L. Jourdan. Paris, 1834, 3 forts vol. in-8. 24 fr.

Les progrès que fait chaque jour la doctrine médicale homœopathique, le grand nombre de partisans qu'elle compte rendaient nécessaire la publication d'ouvrages qui missent à même de pouvoir la discuter avec connaissance de cause et impartialité. C'est dans les ouvrages d'Hahnemann, son fondateur, qu'il faut l'étudier; car si l'*Exposition* ou *Organon de l'art de guérir* contient les principes généraux, c'est dans la *Matière médicale pure* et la *Doctrine des maladies chroniques* qu'il faut en suivre l'application pratique : ces *trois* ouvrages forment donc l'ensemble complet, *théorique* et *pratique*, *de la doctrine homœopathique* : la célébrité du docteur Hahnemann, la bonne foi qui signale ses productions, commandent de ne le juger qu'après examen.

HATIN. Petit Traité de médecine opératoire et Recueil de formules à l'usage des sages-femmes. *Deuxième édition*, augmentée. Paris, 1837, in-18, fig. 2 fr. 50 c.

HEIDENHAIN et EHRENBERG. Exposition des méthodes hydriatiques de Priessnitz dans les diverses espèces de maladies; considérées en elles-mêmes et comparées avec celles de la médecine allopathiques, par les docteurs H. Heidenhain et H. Ehrenberg. Paris, 1842, in-18 grand papier. 5 fr. 50 c.

ŒUVRES COMPLÈTES D'HIPPOCRATE, traduction nouvelle, *avec le texte grec en regard*, collationné sur les manuscrits et toutes les éditions; accompagnée d'une introduction, de commentaires médicaux, de variantes et de notes philologiques; suivie d'une table générale des matières, par E. Littré, membre de l'Institut de France. Paris, 1839-1846.—Cet ouvrage formera environ 8 forts vol. in-8, de 700 pages chacun. Prix de chaque vol. 10 fr.

Il a été tiré quelques exemplaires sur jésus-vélin. Prix de chaque volume. 20 fr.

Les 5 volumes publiés contiennent :

T. I. Préface (16 pages). — Introduction (554 pages). — De l'ancienne médecine (83 pages).

T. II. Avertissement (56 pages).— Traité des airs, des eaux et des lieux (93 pages). — Le pronostic (100 pages). — Du régime dans les maladies aiguës (337 pages). — Des épidémies, livre Ier (190 pages).

T. III. Avertissement (46 pages).—Des épidémies, livre III (149 pages).—Des plaies de tête (211 pages).—De l'officine du médecin (76 pages).—Des fractures (224 pages).

T. IV. Des articulations (327 pages). — Le mochlique (68 pages). — Aphorismes (150 pages). — Le serment (20 pages). — La loi (20 pages).

T. V. Des épidémies, livres II, IV, V, VI, VII (469 pages). — Des humeurs (35 pages). — Les Prorrhétiques, livre I (71 pages). — Prénotions coaques (161 pages).

T. VI est sous presse.

HIPPOCRATE. Aphorismes, traduction nouvelle *avec le texte grec en regard*, collationnée sur les manuscrits et toutes les éditions, précédés d'un argument interprétatif; par E. Littré, membre de l'Institut de France. Paris, 1844, grand in-18. 3 fr.

HODGSON. Traité des maladies des Artères et des Veines, traduit de l'anglais avec des notes par G. Bérsonet, professeur à la Faculté de Médecine de Paris. Paris, 1819, 2 vol. in-8. 13 fr.

HOEFER. Nomenclature et Classifications chimiques, suivies d'un Lexique historique et synonymique comprenant les noms anciens, les formules, les noms nouveaux, le nom de l'auteur et la date de la découverte des principaux produits de la chimie. Paris, 1845, 1 vol. in-12 avec tableaux. 3 fr.

La nouvelle impulsion donnée à l'étude de la chimie par MM. Thénard, Gay-Lussac, Dumas, etc., en France; Berzélius, en Suède; Mitscherlich, H. Rose, Liebig, etc., en Allemagne; H. Davy, Thomson, Ure, Graham, en Angleterre, ont fait penser à M. Hoefer qu'un ouvrage qui ferait connaître les nouvelles méthodes de nomenclature et de classifications des produits de la chimie, en même temps que les modifications introduites dans le langage, serait à l'époque actuelle un livre véritablement utile. Cet ouvrage est divisé en deux parties : *Nomenclature et classification*. Cette partie est particulièrement destinée aux personnes qui commencent l'étude de la chimie. La deuxième partie, sous le titre de LEXIQUE, comprend dans autant de colonnes *noms actuels, formules, noms anciens, noms des auteurs et dates de la découverte*. Le soin apporté à cette partie, la plus importante du livre, le fera consulter avec avantage par toutes les personnes qui s'occupent de la chimie.

HOFFBAUER. Médecine légale relative aux aliénés, aux sourds-muets, ou les lois appliquées aux désordres de l'intelligence; par Hoffbauer; traduit de l'allem. par Chambeyron, D. M. P., avec des notes, par MM. Esquirol et Itard. Paris, 1827, in-8. 6 f.

HOUDART. Études historiques et critiques sur la vie et la Doctrine d'Hippocrate et sur l'état de la médecine avant lui; par le docteur Houdart, membre de l'Académie royale de médecine. 2e *édition augmentée*. Paris, 1840, in-8. 7 f. 50 c.

HUBERT-VALLEROUX. Mémoire sur le catarrhe de l'oreille et sur la surdité qui en est la suite, avec l'indication d'un nouveau mode de traitement, appuyé d'observations pratiques. *Deuxième* édition augmentée. Paris, 1845, in-8. 2 fr. 50 c.

HUFELAND. La Macrobiotique ou l'Art de prolonger la vie de l'homme, suivi de *Conseils sur l'Education physique des Enfants*; par C.-G. Hufeland, premier médecin du roi de Prusse; traduit de l'allemand par A.-J.-L. Jourdan, D. M. P., *Deuxième édition augmentée*. Paris, 1838, in-8. 7 fr.

HUFELAND. Traité de la maladie scrofuleuse; par C.-G. Hufeland, médecin du roi de Prusse; ouvrage couronné par l'Académie impériale des Curieux de la Nature; traduit de l'allemand, accompagné de notes, par J.-B. Bousquet, D. M., suivi d'un Mémoire sur les scrofules et de quelques réflexions sur le traitement du cancer, par M. le baron Larrey. Paris, 1821, in-8, fig. 6 f.

HUNTER. Œuvres complètes de J. Hunter, traduites de l'anglais sur l'édition de J. Palmer, par le docteur G. Richelot. Paris, 1843, 4 forts vol. in-8, avec atlas in-4 de 64 planches. 40 fr.

Cet ouvrage comprend : T. I. Vie de Hunter; leçons de chirurgie. — T. II. Traité des dents, avec notes par Th. Bell et J. Oudet; Traité de la syphilis, annoté par le docteur Ph. Ricord. — T. III. Traité du sang, de l'inflammation et des plaies par armes à feu; phlébite, anévrismes. — T. IV. Observations sur certaines parties de l'économie animale; Mémoires d'anatomie, de physiologie, d'anatomie comparée et de zoologie, annotés par R. Owen.

HUNTER. Traité de la syphilis, par J. Hunter, traduit de l'anglais par G. Richelot, avec de nombreuses annotations par le docteur Ph. Ricord, chirurgien de l'hospice des Vénériens. Paris, 1845, in-8 de 700 pages, avec 9 planches. 9 fr.

L'utilité pratique de cet ouvrage, les nombreuses et importantes additions dont M. Ricord l'a enrichi, donnent à cet ouvrage le mérite de l'opportunité, surtout dans un moment où la nature de la syphilis est l'objet d'un examen approfondi. Il n'est pas de livre que les praticiens puissent méditer avec plus d'avantage.

JAHR. Nouveau Manuel de médecine homœopathique, ou Résumé des principaux effets des médicaments homœopathiques, avec indication des observations cliniques, divisé en deux parties 1° *Matière médicale*; 2° *Répertoire symptomatologique et thérapeutique*, par le docteur G. H. G. Jahr. *Quatrième édition* augmentée. Paris, 1845. 4 vol. grand in-12. 18 fr.

JAHR. Nouvelle pharmacopée et posologie homœopathique, ou de la Préparation des médicaments homœopathiques et de l'administration des doses; par G.-H.-G. Jahr. Paris, 1841, in-12. 5 fr

JAHR. Notions élémentaires sur l'homéopathie et la manière de la pratiquer, avec quelques uns des effets les plus importants de dix des principaux remèdes homéopatiques, à l'usage de tous les hommes de bonne foi qui veulent se convaincre par des essais de la vérité de cette doctrine, par G.-H.-G. Jahr, 2e édit., augmentée. Paris, 1844, in-18 de 135 pages. 1 fr. 75 c.

Cet ouvrage comprend : Introduction. — De l'examen du malade. — De la recherche du médicament. — De l'emploi des médicaments. — Du régime à prescrire. — Quelques effets de dix des principaux médicaments homéopathiques : 1° aconit; 2° arnica; 3° arsenicum; 4° belladona; 5° bryonia; 6° camomilla; 7° mercurius; 8° Nux vomica; 9° pulsatilla; 10° sulfur.

JOURDAN. Pharmacopée universelle, ou Conspectus des pharmacopées d'Amsterdam, Anvers, Dublin, Edimbourg, Ferrare, Genève, Grèce, Hambourg, Londres, Oldembourg, Parme, Slewig, Strasbourg, Turin, Wurtzbourg; américaine, autrichienne, batave, belge, danoise, espagnole, finlandaise, française, hanovrienne, hessoise, polonaise, portugaise, prussienne, russe, sarde, saxonne, suédoise et wurtembergeoise; des dispensaires de Brunswick, de Fulde, de la Lippe et du Palatinat; des pharmacopées militaires de Danemarck, de France, de Prusse et de Wurtzbourg; des formulaires et pharmacopées d'Ammon, Augustin, Beral, Bories, Brera, Brugnatelli, Cadet de Gassicourt, Cotteresu, Cox, Ellis, Foy, Giordano, Guibourt, Hufeland, Magendie, Phœbus, Piderit, Pierquin, Radius, Ratier, Saunders, Schubarth, Sainte-Marie, Soubeiran, Spielmann, Swediaur, Taddei et Van-Mons; ouvrage contenant les caractères essentiels et la synonymie de toutes les substances citées dans ces recueils, avec l'indication, à chaque préparation, de ceux qui l'ont adoptée, des procédés divers recommandés pour l'exécution des variantes qu'elle présente dans les différents formulaires, des

noms officinaux sous lesquels on la désigne dans divers pays, et des doses auxquelles on l'administre ; par A.-J.-L. Jourdan, membre de l'Académie royale de Médecine. *Deuxième édition entièrement refondue* et considérablement augmentée, et *précédée de tableaux présentant la concordance des divers poids médicinaux de l'Europe entre eux et avec le système décimal.* Paris, 1840, 2 forts volumes in-8 de chacun près de 800 pages, à deux colonnes. 25 f.

JOURDAN. Dictionnaire raisonné, étymologique, synonymique et polyglotte des termes usités dans les sciences naturelles; comprenant l'anatomie, l'histoire naturelle et la physiologie générales; l'astronomie, la botanique, la chimie, la géographie physique, la géologie, la minéralogie, la physique, la zoologie, etc.; par A.-J.-L. Jourdan, membre de l'Académie royale de Médecine. Paris, 1834. 2 forts vol. in-8. à deux colonnes. 18 f.

Le goût des sciences naturelles est si généralement répandu aujourd'hui, qu'il y avait une véritable nécessité de mettre à la portée du public instruit, un Dictionnaire des termes que les savants emploient, en indiquant leur étymologie, *leur synonymie dans les langues grecque, latine, allemande, anglaise et italienne*, les acceptions diverses et particulières sous lesquelles ils ont été employés dans tels ou tels auteurs. C'est en consultant tous les travaux entrepris en histoire naturelle depuis 40 années, que M. Jourdan est parvenu à faire un livre nécessaire à toutes les personnes qui se livrent à l'étude des sciences naturelles, il sera surtout indispensable à toutes celles qui consultent des ouvrages écrits en langue étrangère, puisqu'elles y trouveront réunis non seulement plus de *dix-huit mille mots*, dont plus de deux tiers ne se trouvent encore dans aucun glossaire, mais encore une masse immense d'exemples.

JOURNAL HEBDOMADAIRE DE MÉDECINE, par MM. Andral, Blandin, Bouillaud, Cazenave, Dalmas, Littré, Reynaud, H. Royer-Collard. Octobre 1828 à septembre 1830. Collection complète, 104 numéros ou 8 fort vol. in-8, fig. 40 f.

JOURNAL UNIVERSEL HEBDOMADAIRE DE MÉDECINE ET DE CHIRURGIE PRATIQUES et des institutions médicales, par MM. Andral, Bégin, Boisseau, Bouillaud, Caffe, Devergie, Donné, Hervez de Chégoin, Jolly, Mélier, Montault, Roche, Sanson, Vidal (de Cassis), octobre 1830 à décembre 1833, Collection complète. 170 numéros formant 13 forts vol. in-8, fig. 50 f.

Une année séparément, 4 vol. in-8. 30 f.

KIÉNER. Spécies général et iconographie des coquilles vivantes, publiées par monographies, comprenant la collection du muséum d'Histoire Naturelle de Paris, la collection Lamarck, celle de M. B. Delessert, et les découvertes les plus récentes des voyageurs; par L.-C. Kiéner, conservateur des Collections du prince Musséna et de celles du Muséum d'Histoire Naturelle de Paris.

Chaque livraison est composée de six planches gravées, coloriées avec le plus grand soin, et du texte descriptif formant une feuille et demie d'impression.

L'ouvrage se composera d'environ 150 à 200 livraisons, publiées de mois en mois, *Les livraisons 1 à 114 sont en vente.* Prix de chaque :

Grand in-8, papier raisin superfin satiné, figures coloriées, 6 f.

Grand in-4. papier vélin satiné, figures coloriées, 12 f.

LACHAPELLE. Pratique des accouchements, ou Mémoires et observations choisies sur les points les plus importants de l'art; par Mme Lachapelle, sage-femme en chef de la Maison d'accouchements de Paris, publiés par A. Ducès, son neveu, professeur d'accouchements de la Faculté de Médecine de Montpellier, avec une Notice sur la vie et les travaux de Madame Lachapelle, par le docteur Chaussier. Paris, 1825. 3 vol. in-8. 20 f.

LAENNEC. Traité de l'auscultation médiate et des maladies des poumons et du cœur, par R. Th. Laennec, professeur de clinique médicale à la Faculté de médecine de Paris; quatrième édition, avec des additions par G. Andral, professeur de la Faculté de médecine de Paris. Paris, 1836, 3 vol. in-8, avec 10 planches. 21 fr.

LAMARCK. Histoire naturelle des animaux sans vertèbres, présentant les caractères généraux et particuliers de ces animaux, leur distribution, leurs classes, leurs familles, leurs genres et la citation synonymique des principales espèces qui s'y rapportent; par J.-B.-P.-A. de Lamarck, membre de l'Institut, professeur au Muséum d'Histoire Naturelle. *Deuxième édition*, revue et augmentée des faits nouveaux dont la science s'est enrichie jusqu'à ce jour; par M. G.-P. Deshayes et H. Milne Edwards. Paris, 1835.—1845. 11 forts vol. in-8. Prix de chaque 8 f.

Cet ouvrage est distribué ainsi : T. I. *Introduction, Infusoires*; T. II. *Polypiers*; T. III, *Radiaires Tuniciers, Vers, Organisation des Insectes*; T. IV, *Insectes*; T. V, *Arachnides, Crustacés, Annélides, Cirripèdes* T. VI, VII, VIII, IX, X, XI, *Histoire des Mollusques.*

Dans cette nouvelle édition M. Deshayes s'est chargé de revoir et de compléter l'*Introduction*, l'*Histoire des Mollusques* et des *Coquilles*; M. Milne Edwards, les *Infusoires*, les *Polypiers*, les *Zoophytes*, l'organisation des *Insectes*, les *Archnides*, les *Crustacés*, les *Annélides*, les *Cirrhipèdes*; M. F. Dujardin, les *Radiaires*, les *Échinodermes* et les *Tuniciers*; M. Nordmann (de Berlin), les *Vers*, etc.

Les nombreuses découvertes des voyageurs, les travaux originaux de MM. Milne Edwards et Deshayes, ont rendu les additions tellement importantes, que l'ouvrage de Lamarck a plus que doublé dans plusieurs parties, principalement dans l'HISTOIRE DES MOLLUSQUES, et nous ne craignons pas de présenter cette deuxième édition comme un ouvrage nouveau, devenu de première nécessité pour toute personne qui veut étudier avec succès les sciences naturelles en général, et en particulier, celle des animaux inférieurs.

LAMARCK. PHILOSOPHIE ZOOLOGIQUE, ou Exposition des considérations relatives à l'histoire naturelle des animaux, à la diversité de leur organisation et des facultés qu'ils en obtiennent, aux causes physiques qui maintiennent en eux la vie et donnent lieu aux mouvements qu'ils exécutent; enfin à celles qui produisent, les unes le sentiment, et les autres l'intelligence de ceux qui en sont doués; par J.-B.-P.-A. LAMARCK. *Deuxième édition.* Paris, 1830, 2 vol. in-8. 12 f.

LARREY. CLINIQUE CHIRURGICALE exercée particulièrement dans les camps et les hôpitaux militaires, depuis 1792 jusqu'en 1836, par le baron D.-J. LARREY, membre de l'Institut de France et d'Egypte, membre du conseil de santé des armées, etc. Paris, 1830-1836, 5 vol. in-8, avec atlas de 47 planches. 40 f.
— Séparément le tome Ve, Paris, 1836, in-8, atlas de 17 planches. 10 f.

LAUTH. DU MÉCANISME PAR LEQUEL LES MATIÈRES ALIMENTAIRES parcourent leur trajet de la bouche à l'anus, par E.-A. LAUTH, professeur de la Faculté de Médecine de Strasbourg. 1833. In-4. 3 fr.

LAUVERGNE. LES FORÇATS CONSIDÉRÉS SOUS LE RAPPORT PHYSIOLOGIQUE, MORAL ET INTELLECTUEL, observés au bagne de Toulon; par H. LAUVERGNE, médecin en chef de la marine et de l'hôpital du bagne de Toulon. Paris, 1841. In-8. 7 fr.

Cet ouvrage est divisé en neuf chapitres qui comprennent. 1° Phrénologie et physiognomonie du forçat. — 2° Des meurtriers; études morales sur cette classe de forçats. — 3° De la Corse intérieure: de la vendetta. — 4° Des différentes classes d'assassins et de leur psychologie. — 5° Du vol; des grands et des petits voleurs; meurtre au agnée. — 6° Faussaires, faux monnayeurs, forçats lettrés. — 7° Des forçats condamnés pour viol. — 8° Législation des bagnes, règlement intérieur. — 9° Statistique des bagnes de France. Les bagnes sont-ils nécessaires?

LAUVERGNE. DE L'AGONIE ET DE LA MORT dans les différentes classes de la société, considérées sous les rapports humanitaires, philosophiques et religieux, par le docteur H. LAUVERGNE. Paris, 1842, 2 vol. in-8. 15 fr.

LAWRENCE. TRAITÉ PRATIQUE SUR LES MALADIES DES YEUX, ou Leçons données à l'infirmerie ophthalmique de Londres sur l'anatomie, la physiologie et la pathologie de l'œil; par LAWRENCE, chirurgien en chef de cet hôpital, membre du collége royal des chirurgiens de Londres; traduit de l'anglais avec des notes, et suivi d'un PRÉCIS DE L'ANATOMIE PATHOLOGIQUE DE L'ŒIL; par C. BILLARD, docteur en médecine de la Faculté de Paris, etc. Paris, 1830, in-8. 7 f.

LEBERT. PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE, ou Recherches cliniques, expérimentales et microscopiques sur l'inflammation, la tuberculisation, les tumeurs, la formation du cal, etc., par le docteur H. LEBERT, membre de plusieurs sociétés savantes. Paris, 1845, 2 vol. in-8, avec atlas de 22 Planches gravées. 23 fr.

Cet important ouvrage est ainsi divisé:

Dans la *première partie*, l'auteur traite de l'INFLAMMATION dans tous les organes, avec les terminaisons diverses et les modifications que lui impriment les différentes parties dans lesquelles on l'observe. — Dans la *deuxième partie*, il examine la TUBERCULISATION, il en fait connaître les caractères généraux, et dit quels sont les principaux phénomènes qu'elle présente suivant son siége. — Dans la *troisième partie*, qui forme presque en entier le second volume, sont consignées les recherches sur les TUMEURS, que l'auteur divise en deux grandes classes, selon les tissus qui les constituent: 1° *homœomorphes*, lorsqu'ils ne sont que le développement local d'un des éléments qui existent normalement dans l'organisme, soit à l'état permanent, soit pendant la période embryonnaire; 2° *hétéromorphes*, lorsqu'on ne les rencontre point dans l'état normal, et qu'ils sont de formation tout à fait nouvelle. Il traite d'une manière particulière et avec détails de la nature et de la structure du cancer; c'est certainement là un des sujets qui avaient le plus besoin d'être élucidés.

L'ouvrage est terminé par quatre Mémoires: 1° *sur la formation du cal*; 2° *sur les productions végétales que l'on rencontre dans la teigne*; 3° *sur les hydatides du foie renfermant des échinocoques*; 4° *sur la théorie cellulaire et la formation des parties élémentaires qui constituent nos organes à l'état normal et à l'état pathologique.*

LEBLANC ET TROUSSEAU. ANATOMIE CHIRURGICALE DES PRINCIPAUX ANIMAUX DOMESTIQUES, ou Recueil de 30 planches représentant: 1° l'anatomie des régions du cheval, du bœuf, du mouton, etc., sur lesquelles on pratique les opérations les plus graves; 2° les divers états des dents du cheval, du bœuf, du mouton, du chien, indiquant l'âge de ces animaux; 3° les instruments de chirurgie vétérinaire; 4° un texte explicatif; par U. LEBLANC, médecin vétérinaire, ancien répétiteur à l'École royale vétérinaire d'Alfort, et A. TROUSSEAU, professeur à la Faculté de Paris. Atlas

pour servir de suite et de complément au *Dictionnaire de médecine et de chirurgie vétérinaires*; par M. Hurtrel d'Arboval. Paris, 1828, grand in-fol., composé de 30 planches gravées et coloriées avec soin. 42 f.

Cet atlas est dessiné par Chazal, sur des pièces anatomiques originales, et gravé par Ambr. Tardieu.

LECANU. Cours de pharmacie, Leçons professées à l'Ecole de pharmacie, par L.-R. Lecanu, professeur à l'Ecole de pharmacie, membre de l'Académie royale de Médecine, et du Conseil de salubrité. Paris, 1842, 2 vol. in-8. 14 fr.

LECIEUX, etc. Médecine légale. Considérations sur l'infanticide, sur la manière de procéder à l'ouverture des cadavres, spécialement dans le cas de visites judiciaires, sur les érosions et perforations de l'estomac, l'ecchymose, la sugillation, la contusion, la meurtrissure; par MM. Lecieux, Renard, Laisné, Rieux, docteurs en médecine de la Faculté de Paris, 1819, in-8. 4 f. 50 c.

LECOQ. Éléments de géographie physique et de météorologie, ou Résumé des notions acquises sur les grands phénomènes et les grandes lois de la nature, servant d'introduction à l'étude de la géologie; par H. Lecoq, professeur d'Histoire naturelle à Clermont-Ferrand. Paris, 1836. 1 fort vol. in-8, avec 4 planches gravées. 9 f.

LECOQ. Éléments de Géologie et d'Hydrographie, ou Résumé des notions acquises sur les grandes lois de la nature, faisant suite et servant de complément aux Éléments de géographie physique et de météréologie, par H. Lecoq. Paris, 1838, 2 forts volumes in-8, avec VIII planches gravées. 15 f.

LECOQ et JUILLET. Dictionnaire raisonné des termes de botanique et des familles naturelles, contenant l'étymologie et la description détaillée de tous les organes, leur synonymie et la définition des adjectifs qui servent à les décrire; suivi d'un vocabulaire des termes grecs et latins les plus généralement employés dans la Glossologie botanique; par H. Lecoq, et J. Juillet, D. M. P. Paris, 1831, 1 fort vol. in-8. 9 f.

Les changements introduits dans le langage par les progrès immenses qu'a faits la botanique depuis trente ans, rendaient nécessaire un nouveau dictionnaire et c'est pour répondre à ce besoin que MM. Lecoq et Juillet ont entrepris celui-ci.

LÉLUT. Qu'est-ce que la phrénologie? ou Essai sur la signification et la valeur des Systèmes de Psychologie en général, et de celui de Gall en particulier, par F. Lélut, médecin de l'hospice de la Salpêtrière. Paris, 1836, in-8. 7 fr.

LELUT. De l'organe phrénologique de la destruction chez les animaux, ou Examen de cette question: les animaux carnassiers ou féroces ont-ils, à l'endroit des tempes, le cerveau et par suite le crâne plus large proportionnellement à sa longueur que ne l'ont les animaux d'une nature opposée, par F. Lélut. Paris, 1838, in-8, fig. 2 f. 50 c.

LEMONNIER. Programme de l'enseignement de l'histoire naturelle dans les colléges, adopté par le conseil royal de l'instruction publique, disposé en 49 tableaux méthodiques; Par C. Lemonnier, professeur d'hist. naturelle au collége Rollin. *Troisième édition.* Paris 1840, in-4. cartonné, fig. coloriées, 24 fr., — fig. noires, 10 fr.

Le seul moyen de faire apprendre l'histoire naturelle aux jeunes gens et de la rappeler aux personnes qui veulent en prendre une prompte connaissance était d'offrir dans une série de tableaux un texte rapide avec un grand nombre de figures. Pour remplir ce but, M. Lemonnier a groupé dans les 49 tableaux qui composent cet ouvrage plus de 700 figures de zoologie, de botanique et de géologie. Son texte, en comprenant les caractères principaux, présente la connaissance de l'ensemble et des détails, et épargne à la personne qui étudie le choix toujours long à faire. La classification, si pénible à retenir pour les commençants, devient claire sur les tableaux, et est alors apprise pour ainsi dire par un seul regard.

LEPECQ de la CLOTURE. Collection d'observations sur les maladies et constitutions épidémiques; ouvrage qui expose une suite de quinze années d'observations, et dans lequel les épidémies, les constitutions régnantes et intercurrentes sont liées avec les causes météorologiques, locales et relatives aux différents climats, Paris, 1783, 3 vol. in-4. 24 f.

LEROY. Exposé des divers procédés employés jusqu'a ce jour pour guérir de la pierre sans avoir recours a l'opération de la taille; par J. Leroy, d'Etiolles, docteur en chirurgie de la Faculté de Paris, etc. Paris, 1825, in-8. avec cinq planches. 4 f.

LEROY. Histoire de la lithotritie, précédée de réflexions sur la dissolution des calculs urinaires, par J. Leroy d'Étiolles. Paris. 1839. in-8, fig. 3 fr. 50 c.

LEROY. Urologie. Traité des angusties, ou Rétrécissements de l'urètre et de leur traitement rationnel, par J. Leroy d'Etiolles. Paris, 1845.— In-8 de 488 pages avec 107 figures intercalées dans le texte et 5 planches lithographiées. 7 fr.

LEROY. Recueil de lettres et mémoires adressés à l'Académie des sciences pendant les années 1842 et 1843; Paris, 1844, in-8. 15 fr.

LEROY. Médecine maternelle, ou l'Art d'élever et de conserver les enfants; par Alphonse Leroy, professeur de la Faculté de Médecine de Paris. Seconde édition. Paris, 1830, in-8. 6 f.

LESSON. Species des mammifères bimanes et quadrumanes, suivi d'un Mémoire sur les Oryctéropes, par R.-P. Lesson, professeur à l'hôpital de la marine du port de Rochefort, etc. Paris, 1840, in-8. 6 fr.

LESSON. Nouveau tableau du règne animal, Mammifères. Paris, 1842, in-8. 6 fr.

LEURET. Anatomie comparée du système nerveux considéré dans ses rapports avec l'intelligence, comprenant la description de l'encéphale et de la moelle rachidienne, des recherches sur le développement, le volume, le poids, la structure de ces organes, chez l'homme et les animaux vertébrés; l'histoire du système ganglionnaire des animaux articulés et des mollusques; et l'exposé de la relation graduelle qui existe entre la perfection progressive de ces centres nerveux et l'état des facultés instinctives, intellectuelles et morales, par Fr. Leuret, médecin de l'hospice de Bicêtre. Paris, 1839-1846, 2 vol. in-8, et atlas de 33 planches in-fol., dessinées d'après nature et gravées avec le plus grand soin.

Ce bel ouvrage sera publié en 4 livraisons composées chacune d'un demi-volume de texte et d'un cahier de 8 planches in-folio. *Les livraisons 1 et 2 sont en vente.*

Prix de chaque livraison : 12 fr. — Figures coloriées : 24 f.

LEURET. Du traitement moral de la folie, par F. Leuret, médecin en chef de l'hospice de Bicêtre. Paris, 1840. in-8. 6 fr. 50 c.

LEVY. Traité d'hygiène publique et privée; par le docteur Michel Levy, professeur d'hygiène et de médecine légale à l'hôpital militaire de perfectionnement du Val-de-Grâce. Paris, 1844-1845, 2 vol. in-8 de chacun 700 pages. 15 fr.

LHERITIER. Traité de chimie pathologique, ou Recherches chimiques sur les solides et les liquides du corps humain, dans leurs rapports avec la pathologie, par S.-D. Lhéritier, docteur en médecine de la faculté de Paris. Paris, 1842, in-8, figures 9 fr.

LIEBIG. Manuel pour l'analyse des substances organiques, par G. Liebig, professeur de chimie à l'université de Giessen ; traduit de l'allemand par A.-J.-L. Jourdan, suivi de l'Examen critique des procédés et des résultats de l'analyse élémentaire des corps organisés, par F.-V. Raspail, Paris. 1838, in-8, figures. 3 f. 50 c.

Cet ouvrage, déjà si important pour les laboratoires de chimie, et que recommande à un si haut degré la haute réputation d'exactitude de l'auteur, acquiert un nouveau degré d'intérêt par les *additions de M. Raspail.*

LIND. Essai sur les maladies des Européens dans les pays chauds, et les moyens d'en prévenir les suites. Traduit de l'anglais par Thion de la Chaume; Paris, 1785, 2 vol. in-12. 6 fr.

LOISELEUR-DESLONCHAMPS. Flora gallica, seu Enumeratio plantarum in Gallia sponte nascentium, secundùm Linnæanum systema digestarum, addita familiarum naturalium synopsi ; auctore J. L.-A. Loiseleur-Deslonchamps. Editio secunda, aucta et emendata, cum tabulis 31. Paris, 1828, 2 vol. in-8. 16 f.

LONDE. Nouveaux éléments d'hygiène; par le docteur Charles Londe, membre de l'Académie royale de Médecine, de la Société médicale d'Emulation de Paris, etc. *Troisième édition entièrement refondue.* Paris, 1846, 2 vol. in-8. 13 fr.

LOUIS. Recherches anatomiques, pathologiques et thérapeutiques sur la maladie connue sous les noms de Fièvre Typhoïde, Putride, Adynamique, Ataxique, Bilieuse, Muqueuse, Entérite folliculeuse, Gastro-Entérite, Dothinentérite, etc. considérée dans ses rapports avec les autres affections aiguës; par P.-Ch. Louis, médecin de l'Hôtel-Dieu, membre de l'Académie royale de Médecine. *Deuxième édition considérablement augmentée.* Paris, 1841, 2 vol. in-8. 13 fr.

LOUIS. Recherches anatomiques-pathologiques et thérapeutiques sur la phthisie, par P.-Ch. Louis. 2e *édition, considérablement augmentée.* Paris, 1843, in-8. 8 fr.

Cette nouvelle édition a reçu des additions tellement importantes surtout dans la partie thérapeutique, qu'on peut la considérer comme un ouvrage entièrement neuf.

LOUIS. Mémoires ou Recherches anatomico-pathologiques sur le ramollissement avec amincissement et sur la destruction de la membrane muqueuse de l'estomac; l'hypertrophie de la membrane musculaire du même organe dans le cancer du pylore ; la perforation de l'intestin grêle; le croup chez l'adulte; la péricardite; la communication des cavités droites avec les cavités gauches du cœur; les abcès du foie; l'état de la moelle épinière dans la carie vertébrale; les morts subites et imprévues; les morts lentes, prévues et inexplicables; le ténia et son traitement; par P.-Ch. Louis. Paris, 1826, in-8. br. 7 fr.

LOUIS. Recherches sur les effets de la saignée dans quelques maladies inflammatoires, et sur l'action de l'émétique et des vésicatoires dans la pneumonie; par P.-Ch. Louis. Paris, 1835, in-8. 2 f. 50 c.

LOUIS. Examen de l'examen de M. Broussais, relativement à la phthisie et aux affections typhoïdes; par P.-Ch. Louis. Paris, 1834, in-8. 3 f. 50 c.

LUGOL. Mémoires 1° sur l'emploi de l'iode dans les maladies scrofuleuses ; 2° sur l'emploi des bains iodurés, suivi d'un tableau pour servir à l'administration de ces bains, suivant les âges; 3° troisième mémoire sur l'emploi de l'iode, suivi d'un *Précis de l'art de formuler les préparations iodurées ;* par M. Lugol, médecin de l'hôpital Saint-Louis, etc. Paris, 1829-1831, 3 parties, in-8. 8 fr.

LYONET. Recherches sur l'anatomie et les métamorphoses de différentes espèces d'insectes; par L.-L. Lyonet, publiées par M. W. de Haan, conservateur du Muséum d'Histoire Naturelle de Leyde. Paris, 1832, 2 vol. in-4, accompagnés de 54 planches gravées. 40 fr.

MAGENDIE. Phénomènes physiques de la vie, Leçons professées au collége de France, par M. Magendie, membre de l'Institut, professeur au collége de France, médecin de l'Hôtel-Dieu. Paris, 1842, 4 vol. in-8. 14 fr.

MAILLOT. Traité des fièvres ou irritations cérébro-spinales intermittentes, d'après des observations recueillies en France, en Corse et en Afrique; par F. C. Maillot, professeur à l'hôpital militaire d'instruction de Lille, ancien médecin en chef de l'hôpital militaire de Bone. Paris, 1836, in-8. 6 f. 50 c.

MALGAIGNE. Traité d'Anatomie chirurgicale et de chirurgie expérimentale, par J.-F. Malgaigne, chirurgien de l'hôpital Saint-Louis, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris, etc. Paris, 1838, 2 vol. in-8. 14 fr.

MALGAIGNE. Etudes sur l'anatomie et la pathologie d'Homère; par J.-F. Malgaigne, Paris, 1842, in-8 1 fr. 50 c.

MANDL. Anatomie microscopique, divisée en deux séries, *Tissus et organes. — Liquides organiques*, par le docteur L. Mandl, professeur de microscopie. Paris, 1838-1846. Cet ouvrage sera publié en 26 livraisons, composées chacune de 5 feuilles de texte, et 2 planches lithographiées in-fol.

Les XVI livraisons publiées comprennent : Première série. 1° *Muscles ;* 2° et 3° *Nerfs* et *Cerveau* ; 4° et 5° *Appendices tégumentaires ;* 6° *Terminaisons des nerfs.* 7° *Cartilages, Os et Dents ;* 8° *Tissus celluleux et adipeux ;* 9° *Tissus séreux, fibreux et élastiques.* 10° *Épiderme* et *Epithelium.* 11° *Glandes ;* 12° *Vaisseaux sanguins ;* 13° *Vaisseaux lymphatiques.* Deuxième série. 1° *Sang ;* 2° *Pus* et *Mucus.* 3° *Lait et Urine.* Prix de chaque livraison. 6 fr.

MANDL ET EHRENBERG. Traité pratique du microscope et de son emploi dans l'étude des corps organisés, par le docteur L. Mandl, suivi de Recherches sur l'organisation des animaux infusoires, par C. G. Ehrenberg, professeur à l'université de Berlin. Paris, 1839, in-8, avec 14 planches 8 fr.

MANDL. Manuel d'anatomie générale, appliquée à la physiologie et à la pathologie, par le docteur L. Mandl. Paris, 1843. in-8, avec 5 planches gravées. 8 fr.

Ouvrage adopté par le Conseil royal de l'instruction publique, pour les écoles de médecine.

MANEC. Anatomie analytique, Tableau représentant l'axe cérébro-spinal chez l'homme, avec l'origine et les premières divisions des nerfs qui en partent; par M. Manec, prosecteur de l'amphithéâtre des hôpitaux de Paris. Une feuille très grand in-folio. 4 f. 50 c.

MARC. De la folie considérée dans ses rapports avec les questions médico-judiciaires, par C.-C.-H. Marc, médecin du Roi, médecin assermenté près les tribunaux, membre de l'Académie royale de médecine. Paris 1840, 2 vol. in-8. 15 fr.

MARTIN-ST-ANGE. Mémoires sur l'organisation des cirrhipèdes et sur leurs rapports naturels avec les animaux articulés ; par G.-J. Martin-St.-Ange, D. M. P. Paris, 1835, in-4, avec planches. 3 f. 50 c.

MERAT. Du tænia, ou Ver solitaire, et de sa cure radicale par l'écorce de racine de grenadier, précédé de la description du Tænia et du Botriocéphale; avec l'indication des anciens traitements employés contre ces vers, par F.-V. Mérat, D. M. P., membre de l'Académie royale de Médecine. Paris, 1832, in-8. 3 fr.

MERAT. Manuel des eaux minérales du mont-d'or. Paris, 1838, in-18. 1 fr. 25 c.

MÉRAT. Revue de la Flore parisienne, suivie du texte du *Botanicon Parisiense* de Vaillant, avec les noms linnéens en regard, par le docteur F.-V. Mérat, membre de l'Académie royale de médecine. Paris, 1843, in-8, de 500 pages. 5 fr. 50 c.

Ouvrage servant de complément aux quatre éditions (et au SYNOPSIS) de la NOUVELLE FLORE DES ENVIRONS DE PARIS (du même auteur) et à toutes celles publiées jusqu'ici.

Voyez Dictionnaire de matière médicale.

MÉMOIRES DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE. T. I, Paris, 1828 — T. II. Paris, 1832. — T. III, Paris, 1833. — T. IV. 1835. — T. V, 1836. — T. VI, 1837. T. VII, 1838. — T. VIII, 1840. — T. IX, 1841. — T. X, 1843. — T. XI, 1845, — T. XII, 1846, 12 forts vol. in-4, avec planches. Prix de la collection complète des 12 *volumes pris ensemble*, au lieu de 240 f., réduit à 140 f.

Le prix de chaque volume pris séparément est toujours de 20 f.

Cette nouvelle Collection peut être considérée comme la suite et le complément des *Mémoires de la Société royale de médecine et de l'Académie royale de chirurgie.* Ces deux sociétés célèbres sont représentées dans la nouvelle Académie par ce que la science a de médecins et de chirurgiens plus distingués soit à Paris, dans les départements ou à l'étranger. Par cette publication, l'Académie vient de répondre à l'attente de tous les médecins jaloux de suivre les progrès de la science.

Le 1er volume se compose des articles suivants : Ordonnances et Règlements de l'Académie, mémoires de

MM. Pariset, Double, Itard, Requirol, Villermé, Lévéillé, Larrey, Dupuytren, Dugès, Vauquelin, Langier, Virey, Chomel, Orfila, Boulay, Lemaire.

Le tome II contient des mémoires de *MM. Pariset, Breschet, Lisfranc, Blotord, Itard, Husson, Duval, Duchaume, P. Dubois, Dubois* (d'Amiens), *Métier, Hervez de Chégoin, Prion, Toulouzouche.*

Le tome III contient des mémoires de *MM. Breschet, Pariset, Marc, Velpeau, Planche, Prunez, Chevallier Lisfranc, Benastre, Cullerier, Souberan, Paul Dubois, Rouvillé-Parise, Roux, Chomel, Dugès, Dézé, Henry, Villeneuve, Dupuy, Fodéré, Olivier, André, Goyrand, Samson, Fleury.*

Le tome IV contient des mémoires de *MM. Pariset, Bourgeois, Hamont, Girard, Mirault, Lenth, Reynaud, Salmade, Roux, Lepelletier, Prunez, Ségalas, Cioiale, Boulay, Bourdois Delamotte, Ravin, Sibry, Larrey, P. Dubois, Kempfen, Blanchard.*

Le tome V contient des mémoires de *MM. Pariset, Gérardin, Goyrand, Pinel, Kérandren, Macartney, Amussat Stoltz, Martin-Solon, Malgaigne, Henri, Boutron-Charlard, Leroy d'Étiolles, Breschet, Itard, Dubois* (d'Amiens), *Bousquet*, etc.

Le tome VI contient : Rapport sur les épidémies qui ont régné en France de 1830 à 1836, par M. *Pierry*. Mémoire sur la Phthisie laryngée, par MM. *Trousseau* et *Belloc*; Influence de l'Anatomie pathologique sur les progrès de la médecine, par *Rimond d'Amador*; Mémoire sur le même sujet, par *C. Sanscrotte*; Recherches sur le Seigon, par M. *Planche*; De la Morve et du Farcin chez l'homme, par M. *P. Reyer*.

Le tome VII contient : Éloges de Scarpa et Desgenettes, par M. *Pariset*, des mémoires par MM. *Husson, Mérat, Pierry, Gautier de Claubry, Montault, Bouvier, Malgaigne, Dupuy, Duval, Gautier Saint-Martin, Lauret, Mirault, Malle, Proriep*, etc.

Le tome VIII contient : Éloge de Laennec, par M. *Pariset*; Éloge de Itard, par M. *Bousquet*; des Mémoires de MM. *Prus, Thortensen, Souberbielle, Cornuel, Baillarger, J. Pelletan, J. Sédillot, Lesauns, Jobert*.

Le tome IX contient : Éloge de Teissier, par M. *Pariset*, des Mémoires de MM. *Brinbetons, Bégin, Orfila, Jobert, A. Colson, Deguise, Gaetani-Bey, Brierre de Boismont, Cerise, Raciborski, Lauret, Feuille, Aubert, Gaillard*.

Le Tome X contient : Éloge de Husard, Marc et Ladibert, par M. *Pariset*, des Mémoires, par MM. *Arnal et Martin, Robert, Bégin, Poitrouz Reyer-Collard, Méfier, A. Devergie, Rufz, Feuille, Parrot, Bellet, Gibert. Michée, R. Prus*, etc.

Le tome XI contient : Éloge de M. Double, par M. *Bousquet*; Éloge de MM. Bourdois de la Motte et Requirol, par M. *Pariset*; — Mémoires de *MM. Dubois* (d'Amiens), *Ségalas, Prus, Valleix, Gintrac, Ch. Barus, Brierre de Boismont, Payen, Delafond, H. Larrey*.

Le tome XII contient : Éloge de Larrey, par M. *Pariset*; Éloge de Chervin, par M. *Dubois* (d'Amiens); Mémoires par MM. *De Castelnau* et *Ducrest, Bally, Michea, Baillarger, Jobert de Lamballe, Kérandren, H. Larrey, Jolly, Métier*, etc.

MILLON. Éléments de chimie organique, comprenant les applications de cette science à la physiologie animale, par le docteur E. Millon, professeur de chimie à l'hôpital militaire de perfectionnement du Val-de-Grâce. Paris, 1845. T. I in-8 de 660 pages. 7 fr. 50 c.

Le deuxième et dernier volume est *sous presse*.

MONFALCON et POLINIÈRE. Traité de la salubrité publique dans les grandes villes, ouvrage destiné aux médecins, aux membres des conseils de salubrité, aux préfets, aux maires, aux membres des conseils généraux, etc., par MM. les docteurs J.-B. Monfalcon et de Polinière, médecins des hôpitaux, membres du conseil de salubrité du Rhône, etc.; Paris, 1846, in-8 de 600 pages.

MONFALCON et TERME. Histoire des enfants trouvés, par MM. Terme, président de l'administration des hôpitaux de Lyon, membre de la chambre des députés, etc., et J.-B. Monfalcon, membre du conseil de salubrité, etc. Paris, 1840, in-8. 7 fr.

MOQUIN-TANDON. Monographie de la famille des hirudinées, par M. Moquin-Tandon; professeur d'histoire naturelle à la Faculté des sciences de Toulouse. *Deuxième édition*, considérablement augmentée. Paris, 1846, in-8 de 450 pages, avec atlas de 14 planches gravées et coloriées. 15 fr.

Cet ouvrage intéresse tout à la fois les médecins, les pharmaciens et les naturalistes. Il est ainsi divisé : *Histoire de l'étude des espèces d'hirudinées*. Anatomie et physiologie des Hirudinées, de leur position dans les diverses classifications générales. — *Description des organes et des fonctions*, systèmes cutané, locomoteur, sensitif, digestif, sécrétoire, circulatoire, respiratoire, système reproducteur, symétrie des organes, durée de la vie et accroissement, habitations, stations. — *Emploi des sangsues en médecine* pêche des sangsues, conservation des sangsues, multiplication des sangsues, maladies des sangsues, transport et commerce des sangsues, application et réapplication des sangsues. — *Description de la famille des genres et des espèces d'hirudinées*, hirudinées albimanes, bolliennes, siphoniennes, planériennes.

MORGAGNI. De sedibus et causis morborum per anatomen indagatis, nova editio cum Notis Adelon et Chaussier. Paris, 1820-22. 8 vol. in-8. 45 f.

MOULIN. Nouveau traitement des rétentions d'urine et des rétrécissements de l'urètre par le cathétérisme rectiligne; suivi d'un Mémoire sur les déchirures de la vulve et du périnée, produites par l'accouchement; par Et. Moulin, D. M. P. chirurgien du collége royal de St-Louis, et des pensionnaires de la Société philanthropique. Paris, 1834, in-8, avec 10 planches gravées. 4 f.

MOULIN. Traité de l'apoplexie, ou Hémorrhagie cérébrale : considérations nouvelles sur les hydrocéphales; description d'une hydropisie cérébrale particulière aux vieillards, récemment observée; par Et. Moulin. Paris, 1819, in-8. 3 f. 50 c.

MULLER. Physiologie du système nerveux, ou recherches et expériences sur les diverses classes d'appareils nerveux, les mouvements, la voix, la parole, les sens et les facultés intellectuelles, par J. Muller, professeur d'anatomie et de physiologie à l'université de Berlin, traduit de l'allemand sur la troisième édition, par A. J. L. Jourdan, membre de l'Académie royale de médecine. Paris, 1840, 2 v. in-8 avec un grand nombre de figures intercalées dans le texte, et 4 planches gravées. 16 fr.

MULLER. Manuel de physiologie, par J. Muller, professeur d'anatomie et de physiologie à l'Université de Berlin, etc.; traduit de l'allemand sur la 4e édition (1844), avec des annotations, par le docteur A.-J.-L. Jourdan, membre de l'Académie royale de médecine; *accompagné de 275 figures intercalées dans le texte et de 4 planches gravées.* Paris, 1845, 2 beaux vol. grand in-8, de chacun 800 pages. 20 fr.

MUNDE. Hydrothérapeutique, ou l'Art de prévenir et de guérir les maladies du corps humain sans le secours des médicaments, par le régime, l'eau, la sueur, l'air, l'exercice et un genre de vie rationnel; par le docteur Ch. Munde. Paris, 1842. 1 vol. grand in-18. 4 fr. 50 c.

NAEGELÉ. Des principaux vices de conformations et spécialement du rétrécissement oblique du bassin, par F.-Ch. Naegelé, professeur d'accouchement à l'Université de Heidelberg; trad. de l'allemand, avec des notes, par A.-C. Danyau, professeur et chirurgien-adjoint de l'hospice de la Maternité. Paris, 1840, 1 vol. grand in-8, avec 16 planches. 8 fr.

NYSTEN. Dictionnaire de médecine, de chirurgie, de pharmacie, des Sciences accessoires et de l'Art vétérinaire, de P.-H. Nysten; revu successivement et considérablement augmenté en 1824, 1833, 1839 et 1841, par MM. Bricheteau, O. Henry et J. Briand; *neuvième édition* revue de nouveau par le docteur A.-J.-L. Jourdan, membre de l'Académie de médecine, etc. Paris, 1845, in-8 de 860 pages à 2 colonnes, avec 107 figures intercalées dans le texte. 11 fr.

Les progrès incessants de la science rendaient nécessaires, pour cette *neuvième édition*, de nombreuses additions, une révision générale de l'ouvrage, et plus d'unité dans l'ensemble des mots consacrés aux théories nouvelles et aux faits nouveaux que les progrès de l'anatomie, de la physiologie, etc., ont créés. C'est M. le docteur Jourdan, connu par sa vaste érudition et par son savoir étendu dans la littérature médicale, nationale et étrangère, qui s'est chargé de cette tâche importante.

PARCHAPPE. Recherches sur l'encéphale, sa structure, ses fonctions et ses maladies, par M. Parchappe, médecin en chef de l'hospice des aliénés de Rouens Paris, 1836-1842, 2 parties in-8. 7 fr.

La 1re partie comprend : *Du volume de la tête et de l'encéphale chez l'homme*; la partie : *des altérations de l'encéphale dans l'aliénation mentale.*

PARÉ. Œuvres complètes d'Ambroise Paré, revues et collationnées sur toutes les éditions, avec les variantes; ornées de 217 pl. et du portrait de l'auteur; accompagnées de notes historiques et critiques, et précédées d'une introduction sur l'origine et les progrès de la chirurgie en Occident du VIe au XVIe siècle et sur la vie et les ouvrages d'Ambroise Paré, par J. F. Malgaigne, chirurgien de l'hôpital Saint-Louis, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris, etc. Paris, 1840, 3 vol. grand in-8 à deux colonnes, avec un grand nombre de figures intercalées dans le texte. *Ouvrage complet*, Prix : 36 fr.

A. Paré est avec raison considéré comme le père de la chirurgie française et son autorité est chaque jour invoquée par nos grands maîtres; c'est donc rendre service aux amis de la bonne chirurgie, que de publier, dans un format commode, une nouvelle édition complète de cet important ouvrage. Indépendamment d'une appréciation historique de la chirurgie avant et après A. Paré, travail important qui a demandé de nombreuses recherches, M. Malgaigne s'est appliqué à collationner le texte sur les douze éditions qui ont été publiées, à faire disparaître une grande quantité de fautes introduites principalement par les éditeurs de Lyon, et à conserver dans toute sa pureté le style naïf de l'auteur, empreint d'une grande bonne foi. Nous avons reproduit dans le texte toutes les planches qu'il était important de conserver; nous ne doutons pas que cette belle édition ne trouve place dans la bibliothèque de tous les chirurgiens.

PARENT DUCHATELET. Hygiène publique, ou Mémoires sur les questions les plus importantes de l'hygiène appliquée aux professions et aux travaux d'utilité publique. Paris, 1836, 2 vol. in-8, avec 18 planches. 16 fr.

PARENT DUCHATELET. De la prostitution dans la ville de Paris, considérée sous le rapport de l'hygiène publique, de la morale et de l'administration; ouvrage appuyé de documents statistiques puisés dans les archives de la préfecture de police, avec cartes et tableaux; par A.-J.-B. Parent Duchatelet, membre du Conseil de salubrité de la ville de Paris. *Deuxième édition revue, corrigée et augmentée, avec un beau portrait de l'auteur, gravé.* Paris, 1837. 2 vol. in-8. 16 fr.

« Pour composer ce livre, dit l'auteur, j'ai eu recours aux documents renfermés dans les archives de la préfecture de police. Il existe dans cette administration une division connue sous le nom de *Bureau des mœurs*; là se trouvent des registres et des papiers d'une haute importance. J'ai puisé largement à cette source précieuse, et je puis dire que c'est dans ce bureau que j'ai composé mon livre : j'en suis redevable à la bienveillance de MM. les préfets de police Delaveau, Debelleyme, Mangin, Girod (de l'Ain), Baude, Vivien, Gisquet, etc.

« Il m'a fallu plusieurs années pour achever dans le *Bureau des mœurs* le relevé, non seulement des écritures qu'on y tient et des registres qu'on y conserve, mais encore des *dossiers individuels*, tenus sur toutes ces femmes qui se trouvent à la tête des maisons de prostitution, et sur chacune des filles publiques que l'administration a pu soumettre à sa surveillance. »

PARISET. Histoire des membres de l'Académie Royale de médecine ou Recueil des Éloges lus dans les séances publiques de l'Académie royale de médecine, par E. Pariset, secrétaire perpétuel de l'Académie Royale de médecine, etc. Paris, 1845, 2 vol. grand in-18 7 fr.

Cet ouvrage comprend : — Discours d'ouverture de l'Académie royale de médecine, — Eloges de Corvisart, — Cadet-de-Gassicourt, — Berthollet, — Pinel, — Beauchêne, — Bourru, — Percy. — Vauquelin, — G. Cuvier, — Portal, — Chaussier, — Dupuytren, — Scarpa, — Desgenettes, — Laennec, — Tessier, — Huzard, — Marc, — Lodibert, — Bourdois de la Motte, — Esquirol, — Lorminier, — A. Dubois, — Alibert, — Geoffroy Saint Hilaire, — A. Paré, — Broussais, — Bichat.

PARISET. Éloge de Dupuytren. Paris, 1836, in-8, avec portrait. 1 fr. 50 c.

PARISET. Mémoire sur les causes de la peste et sur les moyens de la détruire, par E. Pariset, secrétaire perpétuel de l'Académie royale de Médecine. Paris, 1837, in-18. 3 fr. 50 c.

PATIN (GUI). Lettres. Nouvelle édition augmentée de lettres inédites, précédée d'une notice biographique, accompagnée de remarques scientifiques, historiques, philosophiques et littéraires, par Réveillé-Parise, membre de l'Académie royale de médecine. Paris, 1846, 3 vol. in-8, avec le *portrait* et le fac-simile de Gui-Patin. 21 f.

Les lettres de Gui Patin sont de ces livres qui ne vieillissent jamais ; et quand on les a lues, on en conçoit aussitôt la raison. Ces lettres sont, en effet, l'expression la plus pittoresque, la plus vraie, la plus énergique, non seulement de l'époque où elles ont été écrites, mais du cœur humain, des sentiments et des passions qui l'agitent. Tout à la fois savantes, érudites, spirituelles, profondes, enjouées, elles parlent de tout, mouvemens des sciences, hommes et choses, passions sociales et individuelles, révolutions politiques, etc. C'est donc un livre qui s'adresse aux savants, aux médecins, aux érudits, aux gens de lettres, aux moralistes, etc.

PATISSIER. Traité des maladies des artisans et de celles qui résultent des diverses professions, d'après Ramazzini ; ouvrage dans lequel on indique les précautions que doivent prendre, sous le rapport de la salubrité publique et particulière, les administrateurs, manufacturiers, fabricants, chefs d'ateliers, artistes, et toutes les personnes qui exercent des professions insalubres ; par Ph. Patissier, membre de l'Académie royale de Médecine, etc. Paris, 1822, in-8. 7 fr.

PATISSIER. Nouvelles recherches sur l'action thérapeutique des eaux minérales et sur leur mode d'application dans les maladies chroniques. Paris, 1839, in-8. 2 fr.

PATISSIER. Rapport sur l'emploi des eaux minérales de Vichy pour le traitement de la goutte, lu à l'Académie royale de Médecine au nom d'une commission, par Ph. Patissier, Paris, 1840. In-8. 3 f. 50 c.

PATISSIER. Rapport sur les eaux minérales naturelles, fait au nom de la Commission des eaux minérales de l'Académie royale de médecine pour les années 1838-39. Paris, 1841, in-8. 2 fr.

PELLETAN. Mémoire statistique sur la Pleuro-pneumonie aiguë, par J. Pelletan, médecin du Bureau central des hôpitaux civils de Paris. Paris, 1840. in-4. 5 fr.

PERCHERON. Bibliographie entomologique, comprenant l'indication par ordre alphabétique des matières et des noms d'auteurs : 1° des Ouvrages entomologiques publiés en France et à l'étranger depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours ; 2° des Monographies et Mémoires contenus dans les Recueils, Journaux et Collections académiques français et étrangers. Paris, 1837, 2 vol. in-8. 14 fr.

PHARMACOPÉE DE LONDRES, publiée par ordre du gouvernement, *en latin et en français*. Paris, 1837, in-18. 4 fr.

PHILIPPS. De la ténotomie sous-cutanée, ou des opérations qui se pratiquent pour la guérison des pieds-bots, du torticolis, de la contracture de la main et des doigts, des fausses ankyloses angulaires du genou, du strabisme, de la myopie, du bégaiement, etc. ; par le docteur Ch. Phillips. Paris, 1841, in-8 de 420 pages avec 12 planches. 6 fr. 50 c.

La ténotomie sous-cutanée ne compte que quelques années d'existence, et déjà elle a produit un grand nombre de faits elle est devenue par cela même un embarras pour les praticiens. C'est dans le but de les éclairer sur ce qu'il y a de vrai, d'erroné ou de faux dans les résultats qu'on annonce, que M. Phillips a entrepris cet ouvrage, où il expose et discute avec impartialité les procédés employés par les chirurgiens qui ont fait une étude spéciale de ce point de la science. Personne mieux que M. Phillips ne pouvait exécuter ce travail avec conscience ; élève de Dieffenbach, c'est lui qui est venu le premier pratiquer en France et faire connaître les méthodes opératoires de cet illustre chirurgien.

PINEL. Physiologie de l'homme aliéné, appliquée à l'analyse de l'homme social, par Scip. Pinel, médecin de l'hospice de Bicêtre. Paris, 1833, in-8 6 fr.

Cet ouvrage comprend : exposition du sujet considéré avec les doctrines philosophiques, — De l'intelligence et de son développement dans les animaux ; facultés propres à l'homme ; — Analyse de l'intelligence par ses désordres, — Conséquences de cette analyse pour la métaphysique. — Les infirmités humaines sont fécondes en leçons. — Causes physiques qui produisent les troubles intellectuels. — Nouvelle classification des désordres intellectuels. — Des fonctions humaines, leur division, leurs influences physiques, leurs conséquences morales. — Analyse des passions. — Analyse de la conscience. — Analyse de la morale. — Analyse de la morale évangélique. — Analyse de la politique.

PIORRY. Traité de médecine pratique et de Pathologie iatrique ou médicale; Cours professé à la Faculté de médecine de Paris par P.-A. Piorry, professeur de pathologie médicale à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital de la Pitié, etc. Paris, 1841-1846, 8 volumes in-8; prix de chaque, 8 fr.

Il y a de publié :

Tome 1. Généralités, ou monographies.
T. 2. Monographies, 1, maladies du conduit du sang (Cardiopathies, Angiénopathies).
T. 4. Monographies, 3, maladies des couduits de l'air (Angiairopathies).
T. 5. Monographies, 4, maladies du tube digestif, des glandes salivaires, du foie (Angihromies, Saladénies, Hépathies).
T. 6. Monographies, 5, maladies de la rate, etc.

Il reste à paraître :

T. 3. Monographies, 2. altérations du sang.
T. 7. Monographies, 6, maladies des reins, de la vessie.
T. 8. Monographies, 7, maladies des organes des sens, du système nerveux, etc.

PIORRY. De la percussion médiate, et des signes obtenus à l'aide de ce nouveau moyen d'exploration, dans les maladies des organes thoraciques et abdominaux; par P.-A. Piorry. Paris, 1828, in-8, avec 2 planches. 6 f.

PIORRY. Des habitations et de l'influence de leur disposition sur l'homme, en santé et en maladie, suivi du plan d'un cours d'hygiène. Paris, 1838, in-8. 3 f. 50 c.

PORTAL. Observations sur la nature et le traitement de l'hydropisie; par A. Portal, membre de l'Institut, président de l'Académie royale de Médecine. Paris, 1824, 2 vol. in-8. 11 f.

PORTAL. Observations sur la nature et le traitement de l'épilepsie; par A. Portal. Paris, 1827, 1 vol. in-8. 8 f.

PRICHARD. Histoire naturelle de l'homme, comprenant des Recherches sur l'influence des agents physiques et moraux considérés comme cause des variétés qui distinguent entre elles les différentes Races humaines; par J.-C. Prichard, membre de la Société royale de Londres, correspondant de l'Institut de France, traduit de l'anglais, par F.-D. Roulin, sous-bibliothécaire de l'Institut. Paris, 1843, 2 vol. in-8 accompagnés de 40 planches gravées et coloriées, et de 90 figures intercalées dans le texte. 20 fr.

Cet ouvrage s'adresse non seulement aux savants, mais à toutes les personnes qui veulent étudier l'anthropologie. C'est dans ce but que l'auteur a indiqué avec soin en traits rapides et distincts, 1° tous les caractères physiques, c'est-à-dire les variétés de couleur, de physionomie, de proportions corporelles, etc., des différentes races humaines; 2° les particularités morales et intellectuelles qui servent à distinguer ces races les unes des autres; 3° les causes de ces phénomènes de variété. Pour accomplir un aussi vaste plan, il fallait, comme le docteur J.-C. Prichard, être préparé par de longues et consciencieuses études, être initié à la connaissance des langues afin de consulter les relations des voyageurs, et de pouvoir décrire les différentes nations dispersées sur la surface du globe; car il fallait indiquer tout ce qu'on sait des rapports qu'elles ont entre elles; tout ce qu'on pu faire découvrir relativement à leur origine, les recherches historiques et philologiques.

Le nom de M. Roulin est une garantie de l'élégance et de l'exactitude de la traduction.

PUYBONNIEUX. Mutisme et surdité, ou influence de la surdité native sur les facultés physiques, intellectuelles et morales; par J.-B. Puybonnieux, professeur à l'institution royale des sourds-muets de Paris. Paris, 1846, 1 vol. in-8. 6 fr.

RACIBORSKI. De la puberté et de l'age critique chez la femme au point de vue physiologique, hygiénique et médical; et de la ponte périodique chez la femme et les mammifères, par A. Raciborski, docteur en médecine et ex-chef de clinique de la Faculté de médecine de Paris. *Mémoire couronné par l'Académie royale de médecine.* Paris, 1843, in-12. 6 fr.

Rapports et instructions de l'Académie royale de Médecine **SUR LE CHOLÉRA-MORBUS**, suivis des conseils aux administrateurs, aux médecins et aux citoyens, *publiés par ordre du gouvernement.* Paris, 1831-32, 2 parties in-8. 4 f.

Rapports et discussions de l'Académie royale de Médecine **SUR LE MAGNÉTISME ANIMAL**, recueillis et publiés avec des notes explicatives, par M. P. Foissac, docteur en médecine, Paris, 1833, in-8. 7 fr. 50 c.

RASORI. Théorie de la phlogose, trad. de l'italien, par Sirus Pirondi, docteur en médecine. Paris, 1839, 2 vol. in-8. 8 fr.

RASPAIL. Nouveau système de physiologie végétale et de botanique, fondé sur les méthodes d'observations développées dans le Nouveau système de chimie organique, par F.-V. Raspail, accompagné de 60 planches, contenant près de 1000

figures d'analyse, dessinées d'après nature et gravées avec le plus grand soin. Paris, 1837, 2 forts vol. in-8, et atlas de 60 planches. 30 fr.

— Le même ouvrage, avec planches coloriées. 50 fr.

RASPAIL. NOUVEAU SYSTÈME DE CHIMIE ORGANIQUE, fondé sur de nouvelles méthodes d'observation; précédé d'un Traité complet sur l'art d'observer et de manipuler en grand et en petit dans le laboratoire et sur le porte-objet du microscope; par F.-V. RASPAIL. *Deuxième édition, entièrement refondue*, accompagnée d'un atlas in-4 de 20 planches contenant 400 figures dessinées d'après nature, gravées avec le plus grand soin. Paris, 1838, 3 forts vol. in-8, et atlas in-4. 30 fr.

Jusqu'à présent nous ne possédions pas de *Traité de chimie organique*. L'ouvrage que publie M. Raspail, fondé sur un ensemble d'expériences rigoureuses, est donc entièrement neuf; il est divisé en quatre parties principales:

La première est intitulée *Manipulation* ou *Chimie expérimentale*. Elle est divisée en deux sections. La première traite des manipulations en grand, de celles dont la chimie organique emprunte les appareils à la chimie inorganique; la seconde est consacrée aux manipulations en petit, c'est-à dire à la méthode d'expérimentation au microscope que l'auteur a créée pour l'étude générale des corps organisés.

La deuxième partie, intitulée *Chimie descriptive*, se divise en deux sections: l'une dans laquelle l'auteur expose les bases de la classification, et l'autre où il décrit chaque ordre de substances et en discute les caractères, les usages et la valeur. C'est là la partie principale de l'ouvrage; car elle en forme les deux tiers. La *Chimie descriptive* est divisée en quatre groupes principaux, renfermant: 1° *Les substances organisées*; 2° les *substances organisatrices*; 3° les *substances organisantes*; 4° les *substances organiques*.

Dans le groupe des organisés, les articles qui ont reçu les plus longs développements, sont ceux de la *fécule*, la première des découvertes de l'auteur; de la *structure musculaire* et *nerveuse*, de l'*embryologie animale*, des *tissus parasites*, du *sang*, du *lait*, des *substances alimentaires*, etc. L'article de la *substance saccharine* a été traité avec tous les développements que commandait l'essor nouveau qu'a pris la fabrication du *sucre indigène*. La topographie du sucre, son extraction, ses divers mélanges, sources de tant d'illusions, etc.

La troisième partie intitulée *Théorie* ou *chimie conjecturale*, renferme la théorie de l'*organisation* déduite de la chimie et de l'anatomie. Après avoir descendu de la physiologie à la chimie inorganique dans la deuxième partie, l'auteur remonte ici, sous forme de récapitulation, de la molécule chimique à la vésicule organisée.

Dans la quatrième partie intitulée *Analogie* ou *Chimie générale*, franchissant toutes les lignes de démarcation qui séparent les diverses sciences, il étudie l'atome en lui-même, le trouve identique chez tous les corps.

RATIER. TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DE MATIÈRE MÉDICALE; par F. S. RATIER, docteur en médecine de la Faculté de Paris, directeur de l'École préparatoire de Médecine, membre de plusieurs Sociétés savantes. Paris, 1829, 2 vol. in 8. 10 fr. 50

RATIER. COUP D'ŒIL SUR LES CLINIQUES MÉDICALES de la Faculté de Médecine et des hôpitaux civils de Paris; par F.-S. RATIER. Paris, 1830, in-8. 3 f.

RATIER. Quelles sont les mesures de police médicale les plus propres à arrêter la PROPAGATION DE LA MALADIE VÉNÉRIENNE? par F.-S. RATIER, *Mémoire couronné par la Société de médecine de Bruxelles*. Paris, 1836, in-8. 1 fr. 25 c.

RAU. NOUVEL ORGANE DE LA MÉDECINE SPÉCIFIQUE, ou Exposition de l'état actuel de la méthode Homœopathique, par le docteur J.-L. RAU, suivi de nouvelles expériences sur les doses dans la pratique de l'homœopathie, par le docteur G. GROSS. Traduit de l'allemand par D. R. Paris, 1845, in-8. 5 fr.

RAYER. TRAITÉ DES MALADIES DES REINS, et des altérations de la sécrétion urinaire, étudiées en elles-mêmes et dans leurs rapports avec les maladies des uretères, de la vessie, de la prostate, de l'urètre, etc.; par P. RAYER, médecin de l'hôpital de la Charité, médecin consultant du Roi, membre de l'Institut, etc. Paris, 1839-1841. 3 forts vol. in-8. 24 fr.

Le bel atlas pour cet ouvrage est consacré à l'*Anatomie pathologique* des reins, de la vessie, de la prostate, des uretères, de l'urètre, etc., a été publié en 12 livraisons contenant chacune 5 planches grand in-folio, gravées et magnifiquement coloriées d'après nature, avec un texte descriptif. Ce bel ouvrage composé de 60 planches grand in-folio *est complet*. Prix. 192 fr.

Ce bel ouvrage est ainsi divisé :

1. — Néphrite simple, Néphrite rhumatismale, Néphrite par poison morbide. — Pl. 1, 2, 3, 4, 5.
2. — Néphrite albumineuse (maladies de Bright). — Pl. 6, 7, 8, 9, 10.
3. — Pyélite (inflammation du bassinet et des calices). — Pl. 11, 12, 13, 14, 15.
4. — Pyélo-Néphrite, Péri-Néphrite, Fistules-Rénales. — Pl. 16, 17, 18, 19, 20.
5. — Hydronéphrose, Kystes urinaires. — Pl. 21, 22, 23, 24, 25.
6. — Kystes séreux, Kystes acéphalocystiques, Vers. — Pl. 26, 27, 28, 29, 30.
7. — Anémie, Hypérémie, Atrophie, Hypertrophie des reins et la vessie. — Pl. 31, 32, 33, 34, 35.
8. — Hypertrophie, Vices de conformation des reins et des urètres. — Pl. 36, 37, 38, 39, 40.
9. — Tubercules, Mélanose des reins. — Pl. 41, 42, 43, 44, 45.
10. — Cancer des reins, Maladies des veines rénales. — Pl. 46, 47, 48, 49, 50.
11. — Maladies des tissus élémentaires des reins et de leurs conduits excréteurs. — Pl. 51, 52, 53, 54, 55.
12. — Maladies des capsules surrénales — Pl. 56, 57, 58, 59, 60.

RAYER. DE LA MORVE ET DU FARCIN CHEZ L'HOMME, par P. RAYER, médecin de l'Hôpital de la Charité. Paris, 1837, in-4, figures coloriées. 9 fr.

*

RAYER. Traité théorique et pratique des maladies de la peau; par P. Rayer, médecin de l'hôpital de la Charité; *deuxième édition entièrement refondue*. Paris, 1835; 3 forts vol. in-8, accompagnés d'un bel atlas de 26 planches grand in-4, gravées et coloriées avec le plus grand soin, représentant, en 400 figures, les différentes maladies de la peau et leurs variétés. Prix du texte seul, 3 vol. in-8. 23 fr.
Prix de l'atlas seul, avec explication raisonnée, grand in-4 cartonné. 70 fr.
Prix de l'ouvrage complet, 3 vol. in-8 et atlas in-4, cartonné. 88 fr.

Cette seconde édition du *Traité des maladies de la peau* a subi de telles améliorations et a reçu des additions si nombreuses et si importantes, que c'est en réalité un nouvel ouvrage. Le passage suivant extrait de l'ouvrage est propre à donner une idée de l'esprit dans lequel il a été composé : « L'observation de chaque jour rend de plus en plus frappante cette vérité, que l'étude des maladies de la peau ne peut être séparée de la pathologie générale et de celle des autres affections morbides avec lesquelles elles ont des rapports nombreux et variés. En effet la connaissance de ces maladies embrasse celle des infections générales, des vices héréditaires, des effets du régime, etc.; elle comprend celle des maladies qui les ont précédées, des lésions internes qui les accompagnent, l'appréciation des modifications organiques qui succèdent à certaines éruptions, la prévision des maladies qui peuvent survenir après leur disparition, etc.; mais pour que ces vues générales acquièrent une utilité pratique, pour qu'elles puissent être appliquées avec fruit au traitement des affections cutanées, l'étendue de ces rapports et de ces influences est frappante dans quelques cas, contractée ou tout-à fait nulle dans quelques autres, doit être étudiée et appréciée autant que possible dans les espèces et même dans les individualités morbides, avec toutes leurs considérations et tous leurs éléments. »

Enfin, pour que rien ne manquât à l'utilité et au succès de cet ouvrage, l'auteur a réuni, dans un *Atlas pratique* entièrement neuf, la généralité des maladies de la peau; il les a groupées dans un ordre systématique pour en faciliter le diagnostic; et leurs diverses formes y ont été représentées avec une fidélité, une exactitude et une perfection qu'on n'avait pas encore atteintes.

RENOUARD (P. V.). Histoire de la médecine depuis sa naissance jusqu'au XIXe siècle, par le docteur P. V. Renouard, membre de plusieurs sociétés savantes. 2 vol. in-8. Paris, 1846. 12 fr.

Guidé par le désir de s'instruire et d'être utile, l'auteur, en composant cet ouvrage, a voulu démontrer qu'entre tant d'opinions diverses ou contraires, qui ont dominé depuis l'origine de la médecine, il existe en médecine quelque chose d'utile et de certain, quelque principe dont l'évidence frappe comme celle d'un axiome de mathématique, quelque règle pratique dont l'utilité est incontestable. Il a pensé qu'un médecin, qui est animé du sentiment de ses devoirs et pour qui la pratique n'est pas de la routine, ne pouvait rester indifférent à ces questions. Tel est le but de cet ouvrage. Il est divisé en *huit périodes* qui comprennent : I Période primitive ou d'instinct, finissant à la ruine de Troie, l'an 1184 avant J.-C.; II. Période sacrée ou mystique, finissant à la dispersion de la Société pythagoricienne, 500 ans avant J. C.; III. Période philosophique, finissant à la fondation de la bibliothèque d'Alexandrie, 320 ans avant J.-C.; IV. Période anatomique, finissant à la mort de Galien, l'an 200 de l'ère chrétienne; V. Période grecque, finissant à l'incendie de la bibliothèque d'Alexandrie, l'an 640; VI. Période arabique, finissant à la renaissance des lettres en Europe, l'an 1400; VII. Période ancienne, comprenant le XVe et le XVIe siècle; VIII. Période réformatrice, comprenant les XVIIe et XVIIIe siècles.

RIBES. Mémoires et observations d'anatomie, de physiologie, de pathologie et de chirurgie, par Fr. Ribes, médecin en chef de l'hôtel royal des Invalides, membre de l'Académie royale de médecine. Paris, 1841-1844, 3 vol. in-8 avec 9 pl. 22 fr. 50
— Séparément le tome 3e. Paris, 1844, in-8°. 7 fr. 50 c.

RICORD. Traité pratique des maladies vénériennes, ou recherches critiques et expérimentales sur l'inoculation appliquée à l'étude de ces maladies, suivi d'un résumé thérapeutique et d'un formulaire spécial, par Ph. Ricord, chirurgien de l'hôpital des Vénériens de Paris Paris, 1838, in-8. 9 fr.

ROBINEAU DESVOIDY. Recherches sur l'organisation vertébrale des Crustacés, des Arachnides et des Insectes. Paris, 1828, in-8, fig. 6 fr. 50 c.

ROCHE, SANSON et LENOIR. Nouveaux éléments de pathologie médico-chirurgicale, ou Traité théorique et pratique de Médecine et de Chirurgie; par L. Ch. Roche, membre de l'Académie royale de Médecine; J.-L. Sanson, chirurgien de l'Hôtel-Dieu de Paris, professeur de clinique chirurgicale à la Faculté de Médecine de Paris; A. Lenoir, chirurgien de l'hôpital Necker, professeur agrégé de la Faculté de Médecine. *Quatrième édition*, considérablement augmentée. Paris, 1844, 5 vol. in-8, de 700 pages chacun. 36 fr.

Ouvrage adopté comme classique pour l'enseignement dans les écoles de médecine, et par le ministre de la guerre pour les élèves des hôpitaux militaires d'instruction. Dans cette *quatrième édition*, M. Roche, pour la *partie médicale*, et M. Lenoir, pour la *partie chirurgicale*, ont revu l'ensemble de l'ouvrage dans lequel beaucoup de chapitres ont été refaits en entier, et nous pouvons ajouter qu'il n'est aucune partie qui n'ait reçu d'eux d'importantes corrections et de notables additions.

ROESCH. De l'abus des boissons spiritueuses, considéré sous le point de vue de la police médicale et de la médecine légale. Paris, 1839, in-8. 3 50 c.

ROSE. Traité pratique d'analyse chimique, suivi de tables, servant, dans les analyses, à calculer la quantité d'une substance d'après celle qui a été trouvée d'une autre substance; par Henri Rose, professeur de Chimie à l'Université de Berlin,

de l'allemand sur la quatrième édit., par A.-J.-L. JOURDAN, accompagnés de notes et additions par E. PÉLIGOT, professeur de chimie au Conservatoire des arts et métiers, etc. Paris, 1843, 2 forts vol. in-8, fig. 16 fr.

Nous n'avions pas encore en France un traité des réactifs qui pût servir de *vade mecum* aux chimistes expérimentateurs, en présentant d'une manière méthodique toutes les réactions d'un corps donné. La traduction de l'excellent *Traité pratique d'Analyse chimique* de H. Rose, vient de répondre à ce besoin. Le premier volume est consacré à l'*analyse qualitative* qui est le véritable traité des réactions des corps. Le deuxième, à l'*analyse quantitative* que nous nommerons *analyse* proprement dite. Dans le premier on s'occupe de reconnaître la présence des corps, et dans le second de constater leurs proportions. La nouvelle édition que nous publions aujourd'hui n'est pas une simple réimpression, c'est en quelque sorte une traduction nouvelle, qui diffère de la précédente sous deux rapports : 1° elle a été faite sur la quatrième édition originale, augmentée par l'auteur de plus d'un tiers; 2° M. E. Péligot s'est chargé d'y ajouter des notes et additions, qui présentent l'exposé des divers procédés d'analyse introduit dans la science depuis la publication de cette dernière édition. Le nom de H. Rose et de M. Péligot garantit suffisamment l'exactitude apportée à cet ouvrage. C'est un livre de laboratoire.

ROUSSEAU ET LEMONNIER. PROMENADES AU JARDIN DES PLANTES, comprenant la description : 1° de la ménagerie, avec des notices sur les mœurs des animaux qu'elle renferme; 2° du cabinet d'anatomie comparée; 3° des galeries de zoologie, de botanique, de minéralogie et de géologie; 4° de l'école de botanique; 5° des serres et du jardin de naturalisation et des semis; 6° catalogue de la bibliothèque, etc.; par MM. LOUIS ROUSSEAU, aide-naturaliste au Muséum d'histoire naturelle, et CÉRAN LEMONNIER, professeur d'histoire naturelle au collége Rollin, *avec un plan et quatre vues du jardin*. Paris, 1837, un volume in-18 de 520 pages. 3 fr.

Avec cette épigraphe : « Le Muséum d'histoire naturelle de Paris est le plus vaste établissement qui ait jamais été consacré à la science de la nature. » (G. Cuvier.)

ROUX. HISTOIRE MÉDICALE de l'Armée française en Morée, pendant la campagne de 1828, par G. ROUX, médecin en chef de l'expédition, etc. Paris, 1829, in-8. 4 fr.

SABATIER. RECHERCHES HISTORIQUES SUR LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS, depuis son origine jusqu'à nos jours, par J.-C. SABATIER, D. M. P., membre de plusieurs Sociétés savantes. Paris, 1837, in-8. 5 fr.

SAINTE-MARIE. LECTURES RELATIVES A LA POLICE MÉDICALE, faites au conseil de salubrité de Lyon; par Et. SAINTE-MARIE, D. M., membre du conseil de salubrité et de la commission de statistique, précédées du *Précis élémentaire* ou *Introduction à la police médicale*. Paris, 1829, in-8. 5 fr.

SAINTE-MARIE. DE L'HUITRE et de son usage comme aliment et comme remède. Lyon, 1827. In-8. 1 fr. 25 c.

SAINTE-MARIE. NOUVEAU FORMULAIRE médical et Pharmaceutique. Paris, 1820, in-8. 5 fr.

SAINTE-MARIE. DISSERTATION sur les Médecins poëtes. Paris, 1825, in-8. 2 fr.

SAINT-MARTIN. MONOGRAPHIE SUR LA RAGE; ouvrage couronné par le Cercle médical de Paris; par A.-F.-C. DE SAINT-MARTIN, docteur en Médecine de la Faculté de Paris, etc. Paris, 1826, in-8. 6 fr.

SALVERTE. DES SCIENCES OCCULTES, ou Essai sur la magie, les prodiges et les miracles, par EUSÈBE SALVERTE. *Deuxième édition*. Paris, 1843, 1 vol. grand in-8, *papier vélin*, de 550 pages. 7 fr. 50 c.

SANSON. DES HÉMORRHAGIES TRAUMATIQUES; par L. J. SANSON, professeur de clinique chirurgicale à la Faculté de Médecine de Paris, chirurgien de l'Hôpital de la Pitié, etc. Paris, 1836, in-8, figures coloriées. 6 fr.

SANSON. DE LA RÉUNION IMMÉDIATE DES PLAIES, de ses avantages et de ses inconvénients; par L.-J. SANSON. Paris, 1834, in-8. 3 fr.

SCARPA. TRAITÉ DES MALADIES DES YEUX, par A. SCARPA, directeur de l'École de médecine de Pavie. Traduit de l'italien, et augmenté de notes par les docteurs J.-B. BOUSQUET et N. BELLANGÉ. Paris, 1821, 2 vol. in-8, avec 4 planches. 7 fr.

SCOUTETTEN. DE L'EAU SOUS LE RAPPORT HYGIÉNIQUE ET MÉDICAL, ou de l'Hydrothérapie, par H. SCOUTETTEN, chirurgien en chef de l'hôpital militaire de Strasbourg, etc. Paris, 1843, 1 vol. in-8 de 624 pages. 7 fr. 50 c.

SCOUTETTEN. MÉMOIRE SUR LA CURE RADICALE DES PIEDS-BOTS, par H. SCOUTETTEN. Paris, 1838, in-8, avec six planches. 3 fr.

SCOUTETTEN. DU CANCER EN GÉNÉRAL, et en particulier du cancer des os. Paris, 1846, in 4, avec 12 planches.

SEGALAS. ESSAI SUR LA GRAVELLE ET LA PIERRE, considérées sous le rapport de leurs causes, de leurs effets et de leurs divers modes de traitement, par P. S. SÉGALAS, membre de l'Académie royale de Médecine. Deuxième édition, augmentée. Paris, 1838, in-8, et atlas in-4 de huit planches gravées et coloriées. 15 fr.

SENAC. TRAITÉ DE LA STRUCTURE DU CŒUR, de son action et de ses maladies; seconde édit., augmentée par A. PORTAL. Paris, 1783, 2 vol. in-4, avec 23 pl. 20 fr.

SERRES. Recherches d'anatomie transcendante et pathologique; théorie des formations et des déformations organiques, appliquée à l'anatomie de la duplicité monstrueuse; par E. Serres, membre de l'Institut de France, médecin de l'hôpital de la Pitié. Paris, 1832, in-4, accompagné d'un atlas de 20 planches in-fol. 21 fr.

SERRES. Anatomie comparée du cerveau dans les quatre classes des animaux vertébrés, appliquée à la physiologie et à la pathologie du système nerveux, *ouvrage couronné par l'Institut*. Paris, 1827, 2 forts volumes in-8 et atlas in-4. 24 fr.

SIMON. Déontologie médicale, ou des Devoirs et des droits des médecins dans l'état actuel de la civilisation, par Max. Simon. Paris, 1845, in-8 de 600 pages. 7 fr. 50 c.

SIMON. Leçons de médecine homœopathique, par le docteur Léon Simon. Paris, 1835. 1 fort vol. in-8. 8 fr.

Cet ouvrage est divisé en dix-sept leçons, elles comprennent : 1° Vue générale de la doctrine homœopathique; 2° De l'homœopathie dans ses rapports avec l'Histoire de la médecine; 3° De la méthode homœopathique; 4° Loi de spécificité; 5° Dynamisme vital; 6° Institution de l'expérimentation; 7° De la Pathologie homœopathique; 8° Diagnostic et Pronostic homœopathiques; 9° et 10° Théories des maladies chroniques; 11° et 12° Moyens de connaître les vertus curatives des médicaments; 13° Thérapeutique générale homœopathique; 14° Répétition des doses homœopathiques; 15° Modes de préparation et d'administration des médicaments homœopathiques; 16° Hygiène homœopathique; 17° Physiologie homœopathique.

SPRENGEL. Histoire de la médecine depuis son origine jusqu'au dix-neuvième siècle, avec l'histoire des principales opérations chirurgicales et une table générale des matières; traduite de l'allemand de Kurt Sprengel, par A. J. L. Jourdan, D. M. Paris, 1815-1820, 9 vol. in-8, br. 45 fr.
Les tomes 8 et 9 séparément, 2 vol. in-8. 12 fr.

SWAN. La Névrologie, ou Description anatomique des Nerfs du corps humain, par le Docteur J. Swan; *ouvrage couronné par le collége royal des chirurgiens de Londres*, traduit de l'anglais, avec des additions, par E. Chassaignac, D. M., prosecteur à la Faculté de Médecine de Paris, accompagné de 25 belles planches, gravées à Londres avec le plus grand soin. Paris, 1838, in-4, grand papier vélin, cartonné. 24 f.

Cet ouvrage a acquis un grand intérêt par les nombreuses et importantes additions qu'y a faites M. Chassaignac, lesquelles, jointes à des planches d'une exécution parfaite, en font un livre indispensable pour l'étude si intéressante du système nerveux.

TÉALLIER. Du cancer de la matrice, de ses causes, de son diagnostic et de son traitement, *ouvrage qui a remporté le prix à la Société de Médecine de Lyon;* par M. Téallier, D. M. P., membre de la Société de Médecine de Paris. Paris, 1836, in-8. 5 fr.

TESTE. Manuel pratique de magnétisme animal. Exposition méthodique des procédés employés pour produire les phénomènes magnétiques et leur application à l'étude et au traitement des maladies, par J.-A. Teste, docteur en médecine de la Faculté de Paris. *Troisième édition augmentée.* Paris, 1846, 1 vol. grand in-18. 4 fr.

TESTE. Le magnétisme animal expliqué, ou Leçons analytiques sur la nature essentielle du magnétisme sur ses effets, son histoire, ses applications, les diverses manières de la pratiquer, etc., par le docteur A. Teste. Paris, 1845, in-8. 7 fr.

THEVENOT. Traité des maladies des Européens dans les pays chauds, spécialement au Sénégal, ou Essai médico-hygiénique sur le sol, le climat et les maladies de cette partie de l'Afrique; par J.-P.-F. Thevenot, chirurgien de 1re classe de la marine, chargé en chef du service des hôpitaux au Sénégal, *publié par ordre du ministre la marine.* Paris, 1840, in-8. 6 fr.

THIERRY. Des diverses méthodes opératoires pour la cure radicale des hernies; par Alex. Thierry, docteur en médecine de la Faculté de Paris, ancien aide d'anatomie, etc. Paris, 1841, in-8, figures. 2 fr. 50 c.

THIERRY. Quels sont les cas où l'on doit préférer la lithotomie à la lithotritie, et réciproquement, par le docteur A. Thierry. Paris, 1842, in-8. 2 fr. 50 c.

THIVET. Traité complet de bandages et d'anatomie appliquée à l'étude des fractures et des luxations, avec les appareils qui leur conviennent, par Michel Thivet, docteur en médecine, professeur d'anatomie et de deligation chirurgicale. Paris, 1844, un fort volume in-8 avec 99 planches contenant 760 figures. 13 fr.

THOMSON. Traité médico-chirurgical de l'inflammation; par J. Thomson, professeur de chirurgie à l'Université d'Edimbourg; traduit de l'anglais et augmenté d'un grand nombre de notes, par A.-J.-L. Jourdan et F.-G. Boisseau. Paris, 1827. 1 fort vol. in-8. 9 fr.

TIEDEMANN. Traité complet de physiologie, par F. Tiedemann, professeur d'anatomie et de physiologie à l'Université de Heidelberg; traduit de l'allemand par A.-J.-L. Jourdan, D. M. P. Paris, 1831, 2 vol. in-8. 11 fr.

TIÉDEMANN ET GMELIN. Recherches expérimentales, physiologiques et chimique sur la digestion considérée dans les quatre classes d'animaux vertébrés; par F. Tiédemann et L. Gmelin, professeurs à l'Université de Heidelberg; traduites de l'allemand, par A.-J.-L. Jourdan. Paris, 1827, 2 vol. in-8. avec grand nombre de tableaux. 15 fr.

TISSOT. De la santé des gens de lettres; avec une notice sur la vie de l'auteur, et des notes, par F.-C. Boisseau. Paris, 1826. in-18. 2 fr. 50 c.

TORTI (F.) Therapeutice specialis ad febres periodicas perniciosas; nova editio, edentibus et curantibus C.-C.-F. Tombeur et O. Brixhe. D. M. Leodii et Parisiis. 1821, 2 vol. in-8, fig. 16 fr.

TREBUCHET. Jurisprudence de la Médecine, de la Chirurgie et de la Pharmacie en France, comprenant la médecine légale, la police médicale, la responsabilité des médecins, chirurgiens, pharmaciens, etc., l'exposé et la discussion des lois, ordonnances, règlements et instructions concernant l'art de guérir, appuyée des jugements des cours et tribunaux; par A. Trebuchet, avocat, chef du bureau de la police médicale à la Préfecture de police. Paris, 1834, 1 fort vol. in-8. 9 fr.

TRELAT. Recherches historiques sur la folie; par U. Trelat, médecin de l'hospice de la Salpêtrière. Paris, 1839, in 8. 3 fr.

TROUSSEAU ET BELLOC. Traité pratique de la phthisie laryncée, de la laryngite chronique et des maladies de la voix, par A. Trousseau, professeur à la Faculté de Médecine de Paris, médecin de l'hôpital Necker, et H. Belloc, D. M. P., *ouvrage couronné par l'Académie royale de Médecine*. Paris, 1837, un vol. in-8, accompagné de 9 planches gravées. 7 fr.

— Le même, figures coloriées. 12 fr.

TURCK. Le médecin des douleurs, goutte, rhumatisme, tic douloureux, sciatique; suivi de recherches sur la nature et le traitement des affections de *poitrine*; *par le* docteur A. Turck. Paris, 1841, in-12. 2 fr. 50

VALLEIX. Guide du médecin praticien, ou Résumé général de pathologie interne et de thérapeutique appliquées, par le docteur F.-L.-I. Valleix, médecin des hôpitaux civils de Paris, membre de la Société médicale d'observation, etc. Paris, 1843-1846.

Cet ouvrage formera 10 volumes in-8. Les tomes 1 à 7 *sont en vente*. Prix de chaque. 8 fr. 50 c.

Le tome 8 est *sous presse*; il est publié en 6 livraisons, chacune de 100 pages, qui paraissent de mois en mois. Prix de souscription pour un volume *franco*. 10 fr.

Cet ouvrage est principalement destiné à tracer les règles du diagnostic et à diriger le praticien dans le traitement des maladies. Dans ce but, l'auteur non seulement a exposé le diagnostic en détail, mais encore l'a résumé dans des tableaux synoptiques qui permettent de saisir d'un coup d'œil les différences les plus caractéristiques des diverses affections. Puis, arrivant au traitement, il l'étudie chez les anciens et les modernes, appréciant la valeur de chaque médication, citant les principales formules, exposant les procédés opératoires, donnant des ordonnances suivant les cas, en un mot alliant la thérapeutique à la pathologie, de manière qu'elles s'éclairent l'une l'autre.

VALLEIX. Clinique des maladies des enfants nouveau-nés, par F. L. Valleix. Paris, 1838, 1 vol. in-8 avec 2 planches gravées et coloriées représentant le céphalématome *sous-péricrânien* et son mode de formation. 8 fr. 50 c.

VALLEIX. Traité des névralgies, ou affections douloureuses des nerfs; par L.-F. Valleix. Paris, 1841, in-8. 8 fr.

Les névralgies, ces affections si douloureuses, et qu'il est si important de reconnaître promptement pour les traiter avec énergie avant qu'elles ne soient devenues chroniques et rebelles, n'avaient pas encore été étudiées d'une manière complète. Dans l'ouvrage de M. Valleix, ces maladies y sont étudiées avec le plus grand soin, tant sous le rapport des symptômes que des divers traitements mis en usage. C'est appuyé d'un grand nombre d'observations, et en réunissant à ces nouvelles recherches tout ce qui a été publié avant lui, que l'auteur a éclairé l'histoire des névralgies déjà connues, en même temps qu'il en a signalé quelques variétés qui, quoique fréquentes, étaient enveloppées de doute et d'obscurité.

VELPEAU. Nouveaux éléments de médecine opératoire, accompagnés d'un Atlas de 22 planches in-4, gravées, représentant les principaux procédés opératoires et un grand nombre d'instruments de chirurgie, par A. A. Velpeau, membre de l'Institut, chirurgien de l'hôpital de la Charité, professeur de clinique chirurgicale à la Faculté de médecine de Paris. *Deuxième édition, entièrement refondue*, et augmentée d'un traité de petite chirurgie, avec 191 planches intercalées dans le texte. Paris, 1839, 4 forts vol. in-8 de chacun 800 pages et atlas in-4. 40 fr.

— Avec les planches de l'atlas coloriées. 60 fr.

Les nombreuses augmentations et les changements qu'a subis cette deuxième édition en font un livre nouveau; en effet, depuis la publication de la première édition, placé à la tête de la clinique chirurgicale de l'hôpital de la Charité, M. Velpeau a pu exécuter, discuter et rectifier, un grand nombre de procédés opératoires, et c'est surtout sous le *rapport pratique* que son livre a acquis une plus grande importance. Cet ouvrage, à cause de l'immense érudition déployée par l'auteur, doit être considéré comme une véritable *encyclopédie chirurgicale*.

VELPEAU. Recherches anatomiques, physiologiques et pathologiques sur les cavités closes naturelles ou accidentelles de l'economie animale, par A.-A. Velpeau. Paris, 1843, in-8 de 208 pages. 3 fr. 50 c.

VELPEAU. Manuel pratique des maladies des yeux, d'après les leçons de M. Velpeau, professeur de clinique chirurgicale à l'hôpital de la Charité; par M. le docteur G. Jeanselme. Paris, 1840, 1 fort vol. grand in-18 de 700 pages. 6 fr.

VELPEAU. Traité complet de l'art des accouchements, ou Tokologie théorique et pratique, avec un abrégé des maladies qui compliquent la grossesse, le travail et les couches, et de celles qui affectent les enfants nouveau-nés; par A.-A. Velpeau. *Deuxième édition, augmentée et accompagnée de 16 planches gravées avec le plus grand soin.* Paris, 1835, 2 forts vol. in-8. 16 fr.

VELPEAU. Exposition d'un cas remarquable de maladie cancéreuse avec oblitération de l'aorte. Paris, 1825, in 8 2 fr. 50

VELPEAU. De l'opération du trépan dans les plaies de la tête. Paris, 1834, in-8. 4 fr. 50 c.

VELPEAU. Embryologie ou Ovologie humaine, contenant l'histoire descriptive et iconographique de l'œuf humain; par A.-A. Velpeau, accompagné de 15 planches dessinées d'après nature et lithographiées avec le plus grand soin, par A. Chazal. Paris, 1835, 1 vol. in-fol. 25 fr.

VELPEAU. Des convulsions chez les femmes, pendant la grossesse, pendant le travail et après l'accouchement; par A.-A. Velpeau. Paris, 1834, in-8. 3 fr. 50 c.

VIDAL. Traité de pathologie externe et de médecine opératoire, par A. Vidal (de Cassis), chirurgien de l'hôpital du Midi, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris, etc. *Deuxième édition* entièrement refondue et considérablement augmentée. Paris, 1846 5 vol. in-8 de 700 pages chacun; accompagnés de plus de 500 figures intercalées dans le texte. 40 fr.

Le Traité de pathologie externe de M. Vidal (de Cassis), dès son apparition, a pris rang parmi les livres classiques; il est devenu entre les mains des élèves un guide pour l'étude, et les maîtres le considèrent comme le *Compendium du chirurgien praticien*, parce qu'à un grand talent d'exposition dans la description des maladies, l'auteur joint une puissante force de logique dans la discussion et dans l'appréciation des méthodes et procédés opératoires. La seconde édition a reçu des augmentations tellement considérables, qu'elle doit être considérée comme un ouvrage neuf, et ce qui ajoute à l'*utilité pratique* du *Traité de pathologie externe*, c'est le grand nombre de figures intercalées dans le texte. Qui ne sait que ce qui frappe les yeux se grave plus facilement dans la mémoire. Ce livre est le seul ouvrage complet où soit représenté l'état actuel de la chirurgie.

VIDAL. Essai sur un traitement méthodique de quelques maladies de la matrice, injections vaginales et intra-vaginales; par A. Vidal (de Cassis). Paris, 1840. In-8. 1 fr. 50 c.

VIDAL. Des indications et des contre-indications en médecine opératoire. Paris, 1841. In-4. 2 fr.

VIDAL. Du cancer du rectum, et des opérations qu'il peut réclamer; parallèle des méthodes de Littre et de Callisen pour l'anus artificiel, par le docteur Vidal (de Cassis). Paris, 1842, in-8. 2 fr. 50 c.

VIREY. Philosophie de l'histoire naturelle, ou Phénomènes de l'organisation des animaux et des végétaux; par J.-J. Virey, membre de l'Académie royale de Médecine, etc. Paris, 1835, in-8. 7 fr.

VIREY. De la physiologie dans ses rapports avec la philosophie, par J.-J. Virey. Paris, 1844, in-8. 7 fr.

VOISIN. De l'homme animal. par F. Voisin, médecin de l'hospice de Bicêtre. Paris, 1839, in-8, avec figures. 7 fr. 50 c.

VOISIN. Des causes morales et physiques des maladies mentales, et de quelques autres affections nerveuses, telles que l'hystérie, la nymphomanie et le satyriasis; par F. Voisin. Paris, 1826, in-8. 7 fr.

ZIMMERMANN. La solitude considérée par rapport aux causes qui en font naître le goût, de ses inconvénients et de ses avantages pour les passions, l'imagination, l'esprit et le cœur; par J.-G. Zimmermann, nouvelle traduction de l'allemand, par A.-J.-L Jourdan, *nouvelle édition augmentée d'une notice sur l'auteur.* Paris, 1840, 1 fort vol. in-8. 7 fr.

Personne n'a mieux écrit sur les avantages et les inconvénients de la solitude que le célèbre Zimmermann; tout son livre est empreint des pensées les plus généreuses. Un livre aussi fortement pensé ne peut manquer d'être recherché avec avidité, et d'autant qu'il est écrit avec ce charme particulier qui caractérise les productions de tous les penseurs mélancoliques.

ON THE DISEASES AND DERANGEMENTS OF THE NERVOUS SYSTEM in their primary forms and in their modifications by age, sex, constitution, hereditary predisposition, excess, general disorder and organic diseases, by Marshall Hall, docteur en médecine. London, 1841, in-8 avec 8 planches. 20 fr.

ON THE DIFFERENT FORMS OF INSANITY, in relation to jurisprudence, by doctor J. C. Prichard. London, 1842, in-12. 6 fr. 50 c.

AN INQUIRY CONCERNING THE INDICATIONS OF INSANITY, with suggestions for the better protection and care of the insane, by doctor J. Conolly. London, 1830, in-8. 15 fr.

SCROFULA; its nature, its cause, its prevalence, and the principles of treatment, by doctor B. Phillips, surgeon to the Westminter hospital. London, 1846, in-8 15 fr.

A TREATISE ON THE DISEASES OF THE EYE and its appendages, by doctor R. Middlemore, London, 1835, 2 vol. in-8. 45 fr.

PRINCIPLES OF SURGERY, by James Syme, professor of clinical surgery in the University of Edinburgh. *Troisième édition augmentée.* London, 1842, 1 vol. in 8 avec 64 figures intercalées dans le texte, et 14 planches gravées. 26 fr. 50 c.

ELEMENTS OF GENERAL AND MINUTE ANATOMY OF MAN AND MAMMALIA, principally after the original observations, by professor Gerber, with an Appendix embracing researches on the anatomy of the blood, chyle, lymph, tubercular matter, epithelial corpuscles, etc., by G. Gulliver. London, 1842, 1 vol. in-8 et Atlas de 30 planches. 31 fr.

ELEMENTS OF MEDECINE, on morbid poisons, by R. Williams, physician of S. Thomas hospital. 2 vol. in-8. 35 fr.

THE ANATOMY OF THE NERVES OF THE UTERUS, by Rob. *Lee, D.-M.* London, 1841. In-fol. avec 2 belles planches gravées. 10 fr. 50 c.

ODONTOGRAPHY, A TREATISE ON THE COMPARATIVE ANATOMY OF THE TEETH; their physiological relations, mode of development and microscopic structure in the vertebrate animals, by Richard Owen, membre de la Société royale de Londres, correspondant des Académies royales des sciences de Paris, Berlin, etc. Londres, 1840-1845. *Ouvrage complet*, publié en trois parties, accompagné de 168 planches gravées, 2 vol. grand in-8. 140 fr.

CHEMISTRY OF ORGANIC BODIES, by Th. Thomson, professor of chemistry in the university of Glasgow. London, 1838, in-8 de 1076 pages. 30 fr.

AN OUTLINE OF THE SCIENCES OF HEAT AND ELECTRICITY, by Th. Thomson, second edition enlarged. London, 1840, in-8, fig. 20 fr.

OUTLINES OF COMPARATIVE ANATOMY, by R. E. Grant, professor of comparative anatomy in the university of London, *accompagnés de 148 planches en bois.* Londres, 1835-1841, VII part. in-8. 35 fr.

THE EDINBURGH DISSECTOR, or System of practical anatomy for the use of students in the dissecting Room, *London*, 1837, in-12. 11 fr. 50 c.

THE LONDON JOURNAL OF BOTANY, containing figures and descriptions of such plants as recommend themselves by their novelty, rarity, history and uses; by sir W.-J. Hooker, director of the royal Botanic garden of Kiew.

Paraissant à Londres, tous les mois, depuis janvier 1842, par cahier de 50 à 60 pages, avec planches. Prix de l'abonnement annuel pour Paris, 37 fr. 50

Franco pour les départements, 42 fr.

Les années 1842, 1843 et 1844, 1845, formant chacune 12 cahiers, avec 24 pl. Prix de chaque année. 37 fr. 50

ICONES PLANTARUM, or figures and descriptions of new and rare plants selected from the herbarium, by W.-J. Hooker. London, 1842-1845, tomes I, II, III et IV, en 8 parties in-8, avec 400 planches. Prix de chaque volume, avec 100 planches. 37 fr. 50 c.

SERTUM PLANTARUM, or, drawings and descriptions of rare and undescribed plants from the authors herbarium, by H. B. Fielding, assisted by G. Gardner. London, 1844, 1 vol. in-8 avec 75 planches. 26 fr. 50 c.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BOURGOGNE ET MARTINET,
Rue Jacob, 30.